



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

TESIS DOCTORAL

MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-SÍLICE:

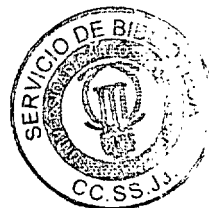
ESTUDIO DE INTERFASES

Autora: DANIA OLMOS DÍAZ

Directores:

FCO. JAVIER GONZÁLEZ-BENITO
ANTONIO AZNAR JIMÉNEZ

Leganés, 2003



A mis padres y hermano.

A Ángel.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los profesores Fco. Javier González Benito y Antonio Aznar Jiménez, no sólo por la dirección de este trabajo, sino también por su amistad y confianza en mí.

Así mismo quiero agradecer al Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid por haberme permitido disponer de sus equipos e infraestructura para la realización de esta tesis doctoral.

Quiero agradecer muy especialmente a D. Juan Baselga Llidó por su apoyo y confianza en mi trabajo, así como por sus consejos.

De forma muy especial también quiero hacer extensivo mi agradecimiento a Julio Bravo y a Inés F. Piérola.

Finalmente quiero expresar mi agradecimiento:

A Emilio Aicart y Elena Junquera, profesores del Departamento de Química Física de U.C.M., por su amistad.

A todas las personas del grupo de Polímeros de la Universidad Carlos III de Madrid, y, de manera muy especial a todos los que habéis *compartido* conmigo el día a día Silvia, María, Nikos y, en este último año Sergio.

A Iñaki Mondragón por haberme acogido en su laboratorio de San Sebastián.

A todos los miembros del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica por haber hecho más agradable la realización de esta tesis y a todos los que de una manera u otra han contribuido a la realización de esta tesis.

A M. Eugenia, Silvia O., Belén O., Sandra, Elena E., Elena H. por su amistad y comprensión durante tantos años.

Y en especial, a mis padres, mi hermano, Víctor, y a Ángel, por haberme querido y apoyado siempre.



RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la interfase de materiales compuestos de matriz polimérica (resina epoxi) y refuerzo de tipo silícico (partículas de sílice y fibras de vidrio). El estudio de las interfases se abordó empleando como técnica fundamental la fluorimetría, concretamente se analizó la respuesta fluorescente de cloruro de dansilo (DNS) y cloruro de 1-pirenosulfonilo (PSC).

Se ha estudiado el curado de un sistema epoxi formado por dos componentes DGEBA y EDA. Para ello se ancló el fluoróforo (especie fluorescente) tanto en la matriz polimérica como en la interfase del material compuesto. Los sustratos silícicos utilizados como refuerzo se modificaron con distintos tratamientos superficiales (APTES y APDES) y se estudió su efecto en el proceso de curado. En los sistemas en los que la interfase no fue modificada con fluoróforo, se encontró un efecto catalítico atribuido a una mayor concentración de grupos hidroxilo en el recubrimiento con APTES que en recubrimiento con el APDES. Por otra parte, el curado en la interfase, reveló un efecto parcialmente hidrofóbico como consecuencia de la presencia del fluoróforo en dicha región. Los resultados obtenidos por fluorescencia con el marcador anclado en la matriz mostraron resultados acordes con los obtenidos por FT-NIR, confirmándose las tendencias observadas en función de la modificación superficial. Además, estos resultados fueron independientes del tipo de sustrato silícico empleado (partículas de sílice o fibra de vidrio).

En un segundo estudio, se evaluaron procesos de relajación asociados a transiciones térmicas de segundo orden mediante el empleo de marcadores fluorescentes. Con objeto de hacer el estudio comparativo interfase/matriz, se marcó selectivamente cada uno de ellos. Adicionalmente también se estudió el efecto del recubrimiento en el proceso de relajación (APTES o APDES). La comparación de los resultados obtenidos en la interfase y la matriz para un mismo recubrimiento, así como la comparación entre los recubrimientos, tanto a nivel interfacial como de la matriz, permitió extraer conclusiones importantes acerca de la estructura de la interfase generada. Se encontró que los sustratos tratados con APDES generaban una estructura más rígida que los generados con APTES.

Se estudio de la cinética del proceso de degradación hidrolítica de los distintos recubrimientos empleados (en ausencia de la matriz) en condiciones de pH y temperatura controladas. Se comprobó que el aumento de la funcionalidad del silano implicaba una velocidad de degradación mayor. El efecto del pH también resultó ser mayor con la funcionalidad del silano.

Finalmente, se prepararon materiales compuestos y se estudiaron sus propiedades térmicas por TGA, DMTA y DSC, en función del recubrimiento empleado. Las variaciones en la Tg encontradas se interpretaron en función de distintos grados de interacción polímero-refuerzo.

ABSTRACT

The interfacial region created between a silica substrate (silica particles and glass fiber) and a polymer matrix has been studied. Different silanes were used to modify the surface of the reinforcements in order to generate different interphases. The studies were performed using mainly fluorimetry; in particular, the fluorescence responses of dansyl chloride (DNS) and 1-pyrenesulfonil chloride (PSC) were analyzed.

The curing process of the epoxy system DGEBA-EDA was studied. A fluorophore was chemically attached either in the bulk or at the interphase of the composites. The silica substrates were modified with two different coatings (APTES and APDES) and their effect on the curing process was also studied. In the systems where the epoxy bulk was labeled a catalytic effect was found for the substrates coated with APTES. This effect was attributed to a higher concentration of hydroxyl groups in the APTES coating. On the other hand, when the curing process is studied at the interphase, a slightly hydrophobic effect was found due to the presence of the fluorophore in that region. When the fluorescent molecule was labeled to the bulk polymer, fluorescence results are in good agreement with those obtained by FT-NIR. Furthermore, these results were not dependent on the type of silica substrate.

A second study consisted on the evaluation of the thermal relaxation processes by means of fluorescent measurements. In order to compare the behaviour in the matrix or in the interphase, both regions were selectively labelled. These set of experiments consisted of studying the variation of fluorescence response with temperature in several films of the composite material. The results allow us to confirm that a thermal relaxation could be detected locally, for instance, at the interphase by using fluorescence.

The hydrothermal damage of the coatings used in this work was studied under controlled conditions (pH and temperature). These results indicated that the higher the functionality of the silane was, the higher the damage in the coating was. Additionally, it was found that the hydrolytic damage on the silane coating increases as the pH does.

Finally, several composite materials were prepared and their thermal properties were studied by TGA, DMTA and DSC. The variations in the glass transition temperature of the composite materials were interpreted in terms of polymer-matrix interaction.

ÍNDICE.

Página

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1.1.- INTRODUCCIÓN.....	1-1
1.2.- OBJETIVOS.....	1-9
REFERENCIAS.....	1-11

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS.

2.1- MATERIALES COMPUESTOS.....	2-1
2.1.1.- Refuerzos.....	2-2
2.1.2.- Matrices en materiales compuestos. Las resinas epoxi.....	2-2
2.1.2.1.- Curado de resinas epoxi. Estudios cinéticos.....	2-5
2.1.3.- Los agentes de acoplamiento silano.....	2-14
2.2.- FOTOFÍSICA.....	2-21
2.2.1.- Conceptos previos.....	2-21
2.2.2.- Efectos del disolvente en los espectros de fluorescencia.....	2-26
2.2.3.- Sondas y marcadores fluorescentes.....	2-32
2.2.3.1.- Distribución y movimiento de la sonda.....	2-33
2.2.3.2.- Fluorescencia en polímeros.....	2-35
2.2.4.- Parámetros fotofísicos.....	2-38
2.2.5.- Seguimiento de procesos de polimerización por fluorescencia. Estudios en la interfase de materiales compuestos.....	2-38
2.3.- ENVEJECIMIENTO Y DEGRADACIÓN EN MATERIALES COMPUESTOS.....	2-42
2.3.1.- El papel de los agentes de acoplamiento silano en la degradación de interfases en materiales compuestos.....	2-45
REFERENCIAS.....	2-47



CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL.

3.1.- TÉCNICAS Y MÉTODOS.	3-1
3.1.1.- <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	3-1
3.1.2.- <i>Espectroscopía UV-visible (UV-Vis)</i>	3-2
3.1.3.- <i>Espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario</i>	3-5
3.1.4.- <i>Otras técnicas de análisis</i>	3-8
3.1.4.1.- <i>Técnicas termoanalíticas</i>	3-8
3.1.4.2.- <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	3-11
3.2.- MATERIALES.	3-12
3.2.1.- <i>Sílice</i>	3-12
3.2.2.- <i>Agentes de acoplamiento</i>	3-15
3.2.3.- <i>Sistema polimérico</i>	3-18
3.2.4.- <i>Marcadores fluorescentes</i>	3-21
3.2.5.- <i>Disolventes</i>	3-22
3.3.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN.	3-23
3.3.1.- <i>Silanización</i>	3-23
3.3.2.- <i>Pirenación y dansilación</i>	3-30
3.3.3.- <i>Material compuesto: sílice-DGEBA/EDA</i>	3-33
3.3.3.1.- <i>Estudios de cinéticas de curado</i>	3-33
3.3.3.2.- <i>Preparación del material compuesto</i>	3-34
3.4.- ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FOTOFÍSICO DEL N-(di-n-BUTIL)-5-	
DIMETILAMINO-1-NAFTALENSULFONAMIDA (DNS-dBu).	3-37
3.4.1.- <i>Efectos solvatocrómicos</i>	3-37
3.4.2.- <i>Efectos termocrómicos</i>	3-41
REFERENCIAS.	3-46

CAPÍTULO 4: ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS EN MATERIALES COMPUESTOS.

4.1.- ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS EN LA MATRIZ DE	
MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-SÍLICE.	4-3
4.2.- COMPARACIÓN ENTRE LAS TRANSICIONES TÉRMICAS EN LA	
MATRIZ Y EN LA INTERFASE.	4-12
4.3.- ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS EN LA INTERFASE DE LOS	

MATERIALES COMPUESTOS. EFECTO DEL RECUBRIMIENTO.	4-16
REFERENCIAS.	4-21

CAPÍTULO 5: SEGUIMIENTO DE CURADOS EN MATERIALES COMPUESTOS.

5.1.- SEGUIMIENTO DE CURADOS EN MATERIALES COMPUESTOS.	
FT-NIR Y DSC	5-1
5.1.1.- <i>FT-NIR y DSC. Curados en materiales compuestos reforzados con microfibras de sílice.</i>	5-2
5.1.2.- <i>Curados en materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio por FT-NIR.</i>	5-11
5.2.- FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO CLORURO DE DANSILO.....	5-14
5.2.1.- <i>Curado en la interfase partícula de sílice/matriz epoxi.</i>	5-14
5.2.2.- <i>Curado en la interfase fibra de vidrio/matriz epoxi.</i>	5-27
5.3.- FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO. CLORURO DE 1-PIRENOSULFONILO.	5-35
5.3.1.- <i>Seguimiento del curado en la matriz. Efecto del recubrimiento.</i>	5-35
5.3.2.- <i>Curado en la interfase partícula de sílice/matriz epoxi. Efecto del recubrimiento.</i> ...	5-40
5.3.3.- <i>Comparación interfase/matriz. Efecto del recubrimiento.</i>	5-44
5.3.4.- <i>Efecto del recubrimiento. Comparación fluorescencia/FT-NIR.</i>	5-46
REFERENCIAS.	5-48

CAPÍTULO 6: DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA DE RECUBRIMIENTOS POLIORGANOSILOXÁNICOS. EFECTO DEL pH Y LA TEMPERATURA.

6.1.- EFECTO DEL RECUBRIMIENTO POLIORGANOSILOXÁNICO Y LA TEMPERATURA.	6-2
6.1.1.- <i>Análisis de resultados. Modelo cinético.</i>	6-3
6.2.- EFECTO DEL pH.....	6-13
REFERENCIAS.	6-16

CAPÍTULO 7: MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-SÍLICE. EFECTO DEL RECUBRIMIENTO.

7.1.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA). 7-3

7.2.- ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO MECÁNICO (DMTA)..... 7-6

7.3.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)..... 7-11

7.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROSCOPIA ÓPTICA. 7-13

REFERENCIAS. 7-17

CAPÍTULO 8: RESUMEN Y CONCLUSIONES.

8.1.- RESUMEN 8-1

8.2.- CONCLUSIONES 8-2

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Página

Esquema 2.1.- A) Fórmula general del diglicidil éter de bisfenol A; B) Esquema general de una reacción de poliadición epoxi-amina	2-3
Esquema 2.2.- A) Formación de un complejo epoxi-especie donadora de hidrógeno que cataliza la poliadición, y B) Esquema de reacción del proceso de adición.	2-4
Esquema 2.3.- A) Hidrólisis del 3-aminopropiltrietoxisilano en medio acuoso; B) condensación de los silanoles del silano con los de una superficie silícica; C) y D) Reacción de los grupos amina del silano con los grupos epoxi de la resina	2-17
Esquema 2.4.- (a) Unión siloxano-polímero según el modelo de redes interpenetradas (IPN); (b) Ilustración del concepto polímero/siloxano/interfase	2-19
Esquema 2.5.- Diagrama de Jablonski	2-22
Esquema 2.6.- Relajación del disolvente y efecto de la polaridad del disolvente en la emisión de fluorescencia ($h\nu_F > h\nu_F$).	2-28
 Esquema 3.1.- (a) Colocación de la muestra entre los dos vidrios. (b) Disposición de la muestra en el controlador de temperatura para realizar las medidas FTIR y fluorescencia; (c) Colocación de la fibra óptica para la realización de los espectros por fluorescencia en estado estacionario.....	3-7
Esquema 3.2.- Montaje experimental empleado en el seguimiento de la degradación hidrolítica de recubrimientos poliorganosiloxánicos en función del tiempo de inmersión en medios acuosos.....	3-8
Esquema 3.3.- Fórmula química de los aminosilanos empleados.....	3-16
Esquema 3.4.- Fórmulas químicas de los componentes del sistema polimérico.	3-18
Esquema 3.5.- Sondas y marcadores fluorescentes.....	3-22
 Esquema 4.1.- Ilustración del desplazamiento batocrómico de la emisión de fluorescencia por efecto de la temperatura. A) emisión a una temperatura T_i y B) emisión a una temperatura T_i' , donde $T_i' > T_i$	4-6
Esquema 4.2.- Esquema explicativo del modelo de redes interpenetradas (IPN).	4-15

Esquema 6.1.- Esquema representativo de la relación existente entre tipo de enlace siloxánico y velocidad de degradación hidrolítica.....	6-10
--	-------------

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1.- Procesos unimoleculares que involucran al estado S₁.	2-25
Tabla 3.1.- Propiedades físicas de los agentes de acoplamiento empleados.....	3-16
Tabla 3.2.- Tabla de asignación de bandas en el infrarrojo de los aminosilanos	3-16
Tabla 3.3.- Propiedades generales de los monómeros del sistema polimérico.....	3-18
Tabla 3.4.- Asignación de bandas por FTIR para el DGEBA	3-19
Tabla 3.5.- Características de las sondas y marcadores fluorescentes.	3-21
Tabla 3.6.- Propiedades físicas de los disolventes empleados.....	3-23
Tabla 3.7.- Estimación de la concentración de silano en la sílice por FTIR.....	3-27
Tabla 3.8.- Estimación de la cantidad de silano por gramo de sílice.....	3-29
Tabla 3.9.- Concentración de PSA en la superficie de los distintos recubrimientos de las muestras silanizadas, determinada por UV- visible.	3-32
Tabla 3.10.- Códigos de las muestras estudiadas por fluorescencia y por FTIR.	3-34
Tabla 3.11.- Códigos de las muestras para el estudio de procesos de relajación.	3-35
Tabla 3.12.- Códigos de las muestras de materiales compuestos preparadas curando con rotación del molde.....	3-36
Tabla 4.1.-Límites de estabilización del parámetro <ν> obtenidos por fluorescencia y valores de T_g determinados por DSC.	4-14
Tabla 5.1.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) para las muestras APTES y APDES.Energías de activación aparentes (kJ/mol) para las muestras APTES y APDES.	5-7
Tabla 5.2.- Energías de activación (kJ/mol) calculadas por FTIR para las muestras APTES-M-Py y APTES-S-Py.	5-9
Tabla 5.3.- Resultados de las energías de activación aparentes (kJ/mol) obtenidas por FTNIR para las muestras APTES-M-DNS y APDES-M-DNS.	5-14
Tabla 5.4.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) de las muestras: APTES-S-DNS, APTES50-S-DNS y APDES-S-DNS.	5-23

Tabla 5.5.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) calculadas a partir de \ln, para las muestras APTES-S-DNS, APTES50-S-DNS y APDES-S-DNS.	5-28
Tabla 5.6.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) calculadas a \ln constante para las distintas muestras.	5-31
Tabla 5.7.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) calculadas por el método A para las muestras APTES-M y APDES-M.	5-39
Tabla 5.8.- Energías de activación aparentes calculadas (en kJ/mol) para APTES-S-Py y APDES-S-Py.	5-42
Tabla 6.1.- Resumen de los valores de energía de activación obtenidos para las distintas muestras (APTES, APTES-50 y APDES) a pH 4, 7 y 10 (representaciones A y B).	6-7
Tabla 7.1.- Datos del análisis termogravimétrico de los materiales compuestos.	7-6
Tabla 7.2.- Temperaturas del máximo de tangente δ a las 0,3; 1; 3; 10 y 30 Hz para las distintas muestras.	7-7
Tabla 7.3.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC.	7-11

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 3.1.- Espectro FTIR de la sílice SMF2.	3-13
Figura 3.2.- Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTGA) de la sílice.	3-14
Figura 3.3.- Imagen obtenida mediante SEM de la sílice SMF2 a 6500 aumentos.	3-15
Figura 3.4.- Imagen obtenida mediante SEM de la sílice SMF2 a 1500 aumentos.	3-15
Figura 3.5.- Espectros FT-IR del 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) y 3-aminopropilmetildietoxisilano (APDES) en el rango: (a) cercano y (b) medio.	3-17
Figura 3.6.- Espectros FTIR del DGEBA en infrarrojo en el rango: (a) cercano y (b) medio.	3-19
Figura 3.7.- Espectros FTIR de la etilendiamina en infrarrojo: (a) cercano y (b) medio (tabla 3.2.).	3-20
Figura 3.8.- (a) Espectros de sílice modificada con los tres recubrimientos (APTES, APDES y APTES-50) junto con el de la sílice y (b) Ampliación de la región de 1300-1000 cm^{-1}.	3-25

Figura 3.9.- Ampliación del espectro FTIR entre 3800-2800 cm^{-1} para pastillas con un 5 % (w/w) en peso: (a) sílice, (b) APDES, (c) APTES-50 y (d) APTES.....	3-26
Figura 3.10.- (a) Análisis termogravimétrico; (b) Análisis termogravimétrico diferencial de la sílice y sílice silanizada con los distintos recubrimientos.	3-28
Figura 3.11.- Espectro de absorción UV-visible de la pirensulfonamida de la superficie de sílice silanizada con APTES-50.....	3-31
Figura 3.12.- Espectros de absorción, excitación y emisión de fluorescencia del DNS-dBu: (a) en decano y (b) en acetonitrilo.	3-39
Figura 3.13.- Espectros de emisión de fluorescencia del dansilo normalizados en los disolventes estudiados: acetonitrilo, decano, dimetilsulfóxido, tolueno, 1,4-dioxano, dimetilformamida y propanol.	3-40
Figura 3.14.- Representación del desplazamiento de Stokes frente al factor de polarizabilidad para cada uno de los disolventes estudiados.	3-41
Figura 3.15.- Espectros de emisión de fluorescencia del DNS-dBu en función de la temperatura para los disolventes estudiados.	3-42
Figura 3.16.- Representación de la intensidad integrada en función de la temperatura.	3-43
Figura 3.17.- Desplazamiento del máximo de emisión de fluorescencia frente a la temperatura.	3-44
Figura 3.18.- Representación de la anchura a media altura de los espectros de emisión de fluorescencia del DNS-dBu en función de la temperatura.	3-44
 Figura 4.1.- Espectros de emisión de fluorescencia normalizados en función de la temperatura de la muestra APTES-M-DNS-T.	4-3
Figura 4.2.- Logaritmo de la intensidad integrada de fluorescencia en función de la inversa de la temperatura (dansilo anclado a la matriz, muestra APTES-M-DNS-T).....	4-7
Figura 4.3.- Valor del primer momento, $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura en la muestra APTES-M-DNS-T.....	4-9
Figura 4.4.- Termograma correspondiente a la muestra APTES-M-DNS-T.	4-11
Figura 4.5.- Logaritmo neperiano de la intensidad integrada de fluorescencia frente a la inversa de la temperatura absoluta para dos muestras de material compuesto (sílice/epoxi): (a) con el marcador en la interfase (APTES-S-DNS-T) y (b) con el marcador en la matriz (APTES-M-DNS-T).....	4-13
Figura 4.6.- Primer momento, $\langle \nu \rangle$, en función de la temperatura para dos muestras de material compuesto: a) dansilo anclado a la matriz (APTES-M-DNS-T) y b) dansilo anclado a la interfase (APTES-S-DNS-T).	4-13

Figura 4.7.- Variación del primer momento, $\langle n \rangle$, en función de la temperatura para dos muestras de MC en las que el DNS está anclado a la interfase: (a) APTES-S-DNS-T y b) APDES-S-DNS-T.....	4-16
Figura 4.8.- Variación de la anchura media con la temperatura en las muestras: (a) APTES-S-DNS-T y (b) APDES-S-DNS-T.	4-18
Figura 5.1.- Representación de la variación temporal del espectro FT-NIR durante el curado isoterma a 40 °C de la muestra APTES-IR.....	5-3
Figura 5.2.- Representación de la conversión epoxi, α_{epoxi} , en función del tiempo para la muestra APDES-IR, a diferentes temperaturas: 40, 50, 60 y 70°C.....	5-4
Figura 5.3.- Representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta para distintos grados de conversión epoxi en la muestra APTES-IR.	5-5
Figura 5.4.- Representación de la curva maestra obtenida desplazando la representación de α frente al $\ln t$ un factor constante $A(T) = \ln(t/70^\circ\text{C}) - \ln(t/T)$, para la muestra de APDES.	5-8
Figura 5.5.- Termogramas de DSC a 2, 5 y 10 °C/min de la muestra APTES-S-Py.....	5-10
Figura 5.6.- Representación de la conversión epoxi obtenida por FT-NIR para la muestra APTES-M-DNS a las cuatro temperaturas de estudio, 40, 50, 60 y 70 °C.....	5-11
Figura 5.7.- Representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta para distintos grados de conversión epoxi de la muestra APTES-M-DNS.	5-12
Figura 5.8.- Evolución temporal del espectro de emisión del dansilo en un curado isoterma a 40 °C para la muestra APTES-S-DNS.....	5-16
Figura 5.9.- Representación de la intensidad integrada de fluorescencia frente al tiempo de curado para la muestra APTES-S-DNS a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.	5-17
Figura 5.10.- Representación del grado de avance de reacción por fluorescencia para cuatro curados isoterma en la muestra APTES-S-DNS.	5-20
Figura 5.11.- Representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta para distintos grados de avance de reacción en la muestra APTES-S-DNS.	5-21
Figura 5.12.- Representación de la curva maestra obtenida desplazando la representación de α frente al $\ln t$ un factor constante $A(T) = \ln(t/70^\circ\text{C}) - \ln(t/T)$, para la muestra de APTES.	5-22
Figura 5.13.- Representación de $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) frente al tiempo para la muestra APTES-S-DNS para cuatro experimentos isoterma a 40, 50, 60 y 70 °C.....	5-23
Figura 5.14.- Representación del grado de avance de reacción por fluorescencia, α , para cuatro curados isoterma en la muestra APTES-S-DNS.....	5-25
Figura 5.15.- Representación de la curva maestra obtenida desplazando la representación de α frente al $\ln t$ un factor constante $A(T) = \ln(t/70^\circ\text{C}) - \ln(t/T)$, para la muestra de APDES.....	5-27

Figura 5.16.- Espectros de emisión del DNS anclado: a) en la matriz y b) en la interfase del material compuesto reforzado con fibra de vidrio.	5-28
Figura 5.17.- Evolución temporal del espectro de emisión de fluorescencia de la muestra APDES-M-DNS durante un curado isoterma (40 °C).	5-29
Figura 5.18.- Representación del grado de avance de reacción de fluorescencia con el marcador en la interfase frente al avance de reacción con el marcador en la matriz para las muestras recubiertas con a) APDES y b) APDES.	5-32
Figura 5.19.- Representación de la variación de $\langle \nu \rangle$ con el grado de conversión epoxi para las muestras: (a) APDES-M-DNS y(b) APDES-M-DNS.	5-34
Figura 5.20.- Representación del espectro de emisión de la PSA para la muestra APDES-M-Py a 70 °C.	5-36
Figura 5.21.- Representación de la conversión de fluorescencia al frente al tiempo a las cuatro temperaturas de curado estudiadas: 40, 50, 60 y 70 °C para la muestra APDES-M Py.	5-37
Figura 5.22.- Representación del $\ln t$ para grados de avance de reacción constante frente a la inversa de la temperatura absoluta para la muestra APDES-M-Py.	5-38
Figura 5.23.- Evolución temporal del espectro de emisión de la PSA anclada en la muestra APDES-S (T = 70 °C).	5-40
Figura 5.24.- Representación de la conversión de fluorescencia frente al tiempo para la muestra APDES-S-Py a cuatro temperaturas, 40, 50, 60 y 70 °C.	5-41
Figura 5.25.- Representación de la curva maestra obtenida por fluorescencia para la muestra APDES-S.	5-43
Figura 5.26.- Comparación del grado de avance de reacción de fluorescencia, a_I, en la interfase y en la matriz para los recubrimientos: (a) APDES y (b) APDES.	5-45
Figura 5.27.- Representación de la variación de a_I con el grado de conversión epoxi para las muestras: (a) APDES-M-Py y (b) APDES-M-Py.	5-47
Figura 6.1.- Evolución temporal del espectro de emisión de la especie pirensulfonamida durante un experimento de degradación hidrolítica para una muestra de APDES a pH = 7 y T = 50 °C.	6-3
Figura 6.2.- Grado de degradación hidrolítica, a, en función del tiempo de inmersión para las muestras recubiertas con: (a) APDES; (b) APDES-50 y (c) APDES a pH 7.	6-4
Figura 6.3.- Representación de Arrhenius a distintos grados de alcance de equilibrio hidrolítico para el recubrimiento APDES.	6-6
Figura 6.4.- Representación del logaritmo neperiano de la velocidad de degradación hidrolítica en función del logaritmo neperiano de (1-α) (APDES) a las distintas temperaturas.	6-8

Figura 6.5.- Representación de la velocidad de degradación hidrolítica con la temperatura para cada uno de los recubrimientos: APTES (verde), APTES-50 (rojo) y APDES (negro) a: (a) pH = 4; (b) pH = 7 y (c) pH = 10.	6-11
Figura 6.6.- Degradación hidrolítica en función del tiempo de inmersión a 50 °C: (a) APTES, (b) APTES-50,y (c) APDES.....	6-12
Figura 6.7.- Representación de la velocidad de degradación hidrolítica con la temperatura para cada uno de los recubrimientos: pH = 4 (negro), pH = 7 (rojo) y pH = 10 (verde) para: (a) APTES; (b) APTES-50 y (c) APDES.....	6-13
Figura 7.1.- (a) Análisis termogravimétrico (TGA) y (b) termogravimetría derivada (DTGA) del material compuesto de la muestra reforzada con sílice modificada con distintos recubrimientos: SÍLICE (negra), APTES, (roja), APTES-50(verde) y APDES (azul).	7-4
Figura 7.2.- Representación de la tangente de delta frente a la temperatura para la muestra con sílice a la distintas frecuencias 0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz.....	7-7
Figura 7.3.- Representación del ln f frente a la inversa de la temperatura absoluta, para las distintas muestras.	7-10
Figura 7. 4.- Imagen obtenida por SEM para el material compuesto sílice-epoxi.....	7-12
Figura 7. 5.- Imagen obtenida por microscopía óptica a 200 aumentos para el material compuesto sílice-epoxi (recubrimiento APTES).....	7-13
Figura 7.6.- Imagen obtenida por microscopía óptica a 200 aumentos para el material compuesto sílice-epoxi (recubrimiento APTES-50).	7-13
Figura 7. 7.- Imagen obtenida por SEM para el material compuesto sílice-epoxi (APTES-50-R).....	7-14

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1.1.- INTRODUCCIÓN.

Un material compuesto es "la combinación de dos o más materiales (refuerzos, rellenos, matrices, aglomerantes, ...) diferentes, en forma o composición, a escala macroscópica. Los componentes mantienen su identidad y, normalmente, pueden ser físicamente identificados exhibiendo una interfase entre uno y otro. Las propiedades son usualmente superiores y posiblemente diferentes, a las de los componentes por separado". Las propiedades del material compuesto no se corresponden con la suma de las propiedades de cada uno de los constituyentes. En general, se consigue un efecto sinérgico al menos en una de las propiedades, siendo el resto de las propiedades distintas a las de sus componentes por separado. Algunas de las propiedades que pueden sufrir mejora son el aumento de: 1) rigidez, 2) resistencia, 3) estabilidad dimensional, 4) aumento de tenacidad o resistencia al impacto, 5) resistencia a la distorsión por efecto térmico, 6) resistencia mecánica frente a la humedad, 7) mejora de propiedades eléctricas o 8) disminución de la permeabilidad frente a líquidos y gases; y 9) reducción de costes [1-3]. En general, los materiales compuestos están constituidos por una matriz, que es el material que da continuidad, forma e integridad al conjunto del sistema y una fase dispersa que aporta ciertas propiedades que la matriz no posee. Tanto las matrices como los refuerzos pueden ser de naturaleza cerámica, metálica o polimérica, pudiendo combinarse entre ellos casi sin restricciones.

Entre los materiales compuestos de matriz polimérica, están algunos de los que más avances tecnológicos están generando, y pueden dividirse en tres grupos generales: i) **particulados**, que consisten en una matriz continua y una fase de refuerzo discontinua formada por partículas discretas, ii) **reforzados con fibras** y iii) materiales compuestos de **redes interpenetradas** constituidos por dos fases continuas.

Uno de los componentes de refuerzo más utilizados para fabricar materiales compuestos de matriz polimérica son las fibras y partículas silícicas. Actualmente se han diversificado el tipo, forma y tamaño de este tipo de refuerzos, empleándose desde nano hasta macro refuerzos. Un ejemplo es el de los materiales compuestos formados por resinas epoxi con refuerzos de tipo silícico de tamaño micrométrico e inferior. Las aplicaciones reales y potenciales de estos materiales compuestos se encuentran, en general, en todos aquellos casos que demandan requerimientos de ligereza, resistencia mecánica específica, resistencia a la corrosión, aislamiento, estabilidad dimensional o resistencia a altas temperaturas [4]. En algunos sectores, como son el de transporte (vehículos), deportes (automovilismo, ciclismo, esquí, piragüismo, ...), aeronáutica e industria aeroespacial, los materiales compuestos con refuerzos silícicos, (sobre todo fibra de vidrio) han sido y son ampliamente utilizados. Así mismo, también se han empleado como circuitos impresos y placas de ordenador. En la actualidad los materiales compuestos de resinas epoxi reforzados con partículas silícicas se emplean fundamentalmente como soportes de circuitos en microelectrónica [4-6]. Las principales ventajas que se consiguen son: la disminución de la contracción del material durante el curado, disminución del coeficiente de expansión térmica, el aumento de la conductividad térmica y la mejora de algunas propiedades mecánicas.

Debido a su baja resistencia a la abrasión, los materiales empleados como refuerzos se suelen tratar superficialmente con formulaciones químicas complejas, entre las que se incluyen como principales constituyentes, lubricantes y promotores de adhesión o agentes de acoplamiento. Cuando los refuerzos están recubiertos de manera homogénea, se obtiene una mejora en las propiedades del material compuesto, especialmente en la adhesión, durabilidad y propiedades físicas de la interfase refuerzo/matriz polimérica [9-12]. En el caso de las sílices u otros sustratos de alta superficie específica el recubrimiento con silanos,

consigue contrarrestar, entre otros, los efectos adversos del agua en sus propiedades mecánicas [13].

Una propiedad importante de la interfase que puede afectar en gran medida al comportamiento mecánico, es la resistencia del enlace adhesivo entre las fases. En otros casos como por ejemplo cuando se emplean agentes de acoplamiento para mejorar la adhesión matriz-refuerzo, la interfase tiene una estructura o composición muy distinta de la de los constituyentes puros. Una de las interfases más estudiadas, y muy poco entendidas hasta el momento, es aquella en la que interviene una capa polimérica, generalmente del tipo poliorganosiloxano. Dicho polímero interfacial se genera mediante el recubrimiento del refuerzo con los denominados agentes de acoplamiento [7, 8].

Los agentes de acoplamiento son compuestos químicos empleados para unir dos materiales de distinta naturaleza, pudiendo interaccionar física y/o químicamente con los componentes del material compuesto. Debido a la gran variedad de matrices poliméricas y de refuerzos, se han desarrollado un gran número de agentes de acoplamiento. Entre ellos, probablemente, los más utilizados son los denominados silanos que se tratarán con más detalle en el apartado 2.1.3.

Los silanos, generalmente están presentes en concentraciones muy bajas (entre el 0.1-2% en peso) [14] en las formulaciones empleadas como recubrimientos de partículas o fibras (“sizings”) en materiales compuestos. En concreto, las disoluciones acuosas de 3-aminopropiltietoxisilano (APTES), de concentración moderada (1% wt), utilizadas a su pH natural ($pK = 8.5$) son estables y constan de monómeros hidrolizados con tres grupos silanol además de oligómeros cíclicos de bajo peso molecular.

Debido al carácter ácido de los grupos silanoles ($\equiv Si-OH$) de las superficies silícicas, los monómeros y oligómeros hidrolizados a partir de los silanos, pueden condensar en dichas superficies dando lugar a una capa de recubrimiento más o menos entrecruzada. Un dato importante a destacar es que mediante determinaciones de energía superficial en fibras de vidrio tratadas con silanos se pone de manifiesto que estos no sólo imparten una funcionalidad química sino que también aportan hidrofobicidad. [15, 16].

La estructura de cada recubrimiento se ha estudiado [14, 17-20], empleando un gran número de técnicas diferentes (FTIR, RMN, SEM, XPS, SIMS y Raman). Experimentalmente se ha demostrado que la capa de silano no se distribuye homogéneamente sobre toda la superficie silícica. Este recubrimiento poliorganosiloxánico no es una película continua sino que forma islas microscópicas (“sea-islands”) [9] que presentan unas dimensiones observables por SEM y, aún dentro de estas islas, la estructura tampoco es uniforme. Generalmente, esta estructura se describe mediante una red tridimensional cuyas características cambian en función de la distancia a la superficie del sustrato [18]. De acuerdo con este modelo, la densidad de entrecruzamiento es distinta a lo largo del espesor de la capa. La parte interna está formada por una capa de silanos condensados entre sí y con la superficie silícica, luego más alejada de la superficie del sustrato silícico hay una capa de siloxano altamente entrecruzado y, finalmente, la capa más externa, menos densamente entrecruzada, en ocasiones presenta silano fisisorbido sin condensar [17, 20].

Las propiedades de los materiales compuestos están fuertemente influidas por el tipo de adhesión entre el refuerzo y la matriz [6, 11, 21], pues sus propiedades dependen en gran medida de la capacidad de la interfase para transferir tensiones entre la matriz y el refuerzo [22]. Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos pueden cambiar considerablemente como consecuencia de las diferentes estructuras que generan estos agentes de acoplamiento en la interfase [17, 22, 23]. Existen numerosas contribuciones que tratan de explicar los mecanismos responsables de la mejora de las propiedades mecánicas. Sin embargo, en muchas ocasiones la interfase no se conoce tan bien como se quisiera. [11, 22, 24]. Por este motivo, en el caso de estos sistemas, es necesario conocer, entre otros, el grado de curado en la interfase, pues está relacionado con su rigidez así como con su estructura molecular. Este aspecto es de gran importancia para una mejora del entendimiento de la respuesta de los materiales compuestos durante su vida en servicio.

Generalmente, los estudios de procesos de curado se han llevado a cabo mediante técnicas clásicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), medidas de relajación dieléctrica (DRA), análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) y espectroscopía infrarroja, concretamente por transformada de Fourier (FTIR) tanto en el rango medio como en el

cercano [25-28]. Sin embargo, ninguna de ellas, hasta el momento, ha demostrado poseer las características necesarias para llevar a cabo seguimientos “in-situ” y en tiempo real de procesos de curado con la sensibilidad adecuada como para tener información de los últimos momentos de la reacción.

Aunque las técnicas más empleadas para el estudio de sistemas poliméricos en general, son FTIR y DSC, éstas pueden presentar algunas limitaciones. Por ejemplo, suelen tener baja sensibilidad a altas conversiones y, además, proporcionan información del sistema global. Como ya se ha mencionado, en el caso de un material compuesto, la estructura de la interfase que se crea determina, en buena parte, sus propiedades finales [1-3, 5, 6, 11]. Por tanto, en el caso de los materiales compuestos es necesario, conocer el proceso de curado en las interfases de los mismos.

El análisis de la emisión fluorescente de algunas moléculas se está revelando como un método muy útil y adecuado para caracterizar, a escala molecular, los posibles cambios de su entorno más inmediato (polaridad, rigidez,...) [29]. Particularmente, este método ha tenido mucho éxito tanto en el mundo de la Biología [30] y la Bioquímica [31] como en el campo de los Polímeros [32-33].

La fluorescencia de algunas moléculas es tan sensible a cambios en su entorno más inmediato que pueden emplearse cantidades muy pequeñas de fluoróforo para obtener la información requerida, lo cual permite introducirlas en un sistema prácticamente sin perturbarlo. Estas características, entre otras, hacen de la fluorimetría (técnica basada en la emisión de moléculas fluorescentes) un método adecuado para el estudio de curados en sistemas poliméricos y en materiales compuestos.

Algunos estudios proponen que el aumento de la microviscosidad del medio, por ejemplo en un proceso de polimerización, lleva asociada una disminución de los procesos no-radiativos que desactivan el estado excitado de una especie fluorescente (fluoróforo), con el consiguiente aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia y por tanto de la intensidad de fluorescencia. Otros, proponen que ese aumento en la intensidad proviene de cambios químicos. Sin embargo, estos métodos no tienen en cuenta factores externos como la

intensidad de la lámpara, su alineamiento, la concentración de muestra, su área de excitación, y la temperatura. Debido a estas limitaciones se han propuesto nuevos métodos: Neckers [34, 35] propone el empleo de sondas y marcadores para realizar el seguimiento de polimerizaciones con monómeros de acrilato a partir de un método que se basa en la utilización de una relación de intensidades de fluorescencia, Lemmetyinen y colaboradores [36, 37] han desarrollado un método basado también en la utilización de una relación de intensidades (low to high intensity changes, LHIC) para realizar seguimientos de curados en poliuretanos, finalmente, J. González-Benito y col. [38, 39], proponen un nuevo método para realizar seguimientos de procesos de polimerización. El método se basa en el empleo el primer momento correspondiente a la distribución de energías que supone una banda de emisión fluorescente. Además, este parámetro también es útil en el estudio del proceso de absorción de agua en sistemas epoxi [39].

Teniendo en cuenta que tanto el grupo dansilo como el pireno y derivados son cromóforos que puede presentar grandes cambios en su emisión fluorescente en función del entorno en el que se encuentren inmersos [41], se propone, mediante el análisis de su respuesta fluorescente, el estudio del proceso de curado en los materiales compuestos seleccionados. La matriz polimérica de dichos sistemas estará constituida por diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y etilendiamina (EDA) en proporciones estequiométricas. El curado se estudiará en: i) la interfase (refuerzo silícico/matriz) y ii) en la matriz propiamente dicha, constituida por la mezcla de reacción DGEBA-EDA del material compuesto. En ambos estudios los sustratos silícicos a emplear (partículas de sílice y fibras de vidrio) se modificarán superficialmente utilizando disoluciones de distintos silanos: 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), 3-aminopropilmetildietoxisilano (APDES) y una mezcla 1:1 de ambos (APTES-50).

Otra de las potenciales aplicaciones de la fluorescencia es el estudio de procesos de relajación en la interfase de los materiales compuestos. Debido a la baja proporción en peso que supone la región de acoplamiento, las técnicas de análisis térmico convencionales no son adecuadas para registrar transiciones térmicas en la interfase. Sin embargo, debido a su gran sensibilidad y especificidad, el empleo sondas y marcadores fluorescentes parece una buena alternativa. Por ejemplo, T. Atvars y col. [42] han determinado la temperatura de

transición vítrea en redes de poliacrilato de etilo utilizando antraceno como sonda y como marcador. Además, con el mismo método dicho grupo ha estudiado también procesos de relajación secundarios debidos a rotación de pequeños segmentos de polímero [43]. En estos estudios generalmente se emplean marcadores que presentan enlaces que pueden rotar, pues la rotación de dichos enlaces estará más o menos impedida en función del volumen libre del medio. Teniendo en cuenta que los procesos de relajación a los que nos referimos (por ejemplo los asociados a transiciones térmicas de segundo orden) aparecen con cambios significativos de volumen libre en el sistema, parece razonable que la emisión de dichos marcadores pueda utilizarse para detectar transiciones térmicas.

Por ello, se propone el empleo de marcadores fluorescentes en la interfase del material compuesto sílice/epoxi como una alternativa para el estudio de transiciones térmicas en dicha región. Además se estudiará también el efecto que puedan tener las distintas modificaciones superficiales de la sílice. La generación de una interfase distinta en el material compuesto se conseguirá empleando sílice modificada con distintos silanos (APTES y APDES). Adicionalmente, y aprovechando la selectividad de esta técnica, también se realizarán estudios con el marcador en la matriz (DGEBA-EDA). Los resultados obtenidos de sendos grupos de experimentos (marcador en la interfase y en la matriz), se compararán con los resultados obtenidos por otra técnica convencional para el estudio de transiciones térmicas como pueda ser la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En este estudio se emplearán: i) el cloruro de N,N'-5-dimetilamino-1-naftalensulfonilo o cloruro de dansilo (DNS-Cl) como marcador en la interfase y ii) N-(2-aminoetil)-5-dimetilamino-5-1-naftalensulfonamida (DNS-EDA) como marcador en la matriz.

Por otra parte, desde un punto de vista tecnológico, una de las propiedades más importantes que los silanos imparten a los materiales compuestos y juntas adhesivas es la protección contra los efectos del agua tanto en estado líquido como en fase vapor. Existen excelentes y abundantes estudios y revisiones bibliográficas que muestran los beneficios de los poliorganosiloxanos en la durabilidad y resistencia al pelado de las juntas adhesivas y resistencia a flexión e interfacial en materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. En presencia de agua, las propiedades mecánicas de los materiales de los sistemas de estudio disminuyen en función del tiempo de exposición al agua, cuando los polisiloxanos



están presentes, la velocidad de degradación disminuye considerablemente [9, 11]. Sin embargo, hasta el momento hay pocos trabajos que traten de explicar la base fundamental del mecanismo de acción del agua en las propiedades interfaciales de los materiales compuestos o las juntas adhesivas. Probablemente, esta falta de información reside en la gran dificultad para caracterizar interfases así como las reacciones a escala molecular.

Algunos autores se han enfrentado al problema, empleando distintas aproximaciones, es decir, caracterizar y medir los efectos del agua en las superficies simplemente recubiertas con silanos. Uno de estos trabajos corresponden a Schrader y colaboradores [44] que emplearon técnicas radioisotópicas (marcaje con ^{14}C) para medir el siloxano residual en la superficie, transcurrido un tiempo de exposición al agua. En este trabajo encontraron que la capa de silano más externa se eliminaba rápidamente con agua caliente, pero permanecía cuando se repetía la operación con agua fría. Propusieron un esquema cinético de primer orden para el proceso de hidrólisis. Actualmente, con el conocimiento que se tiene de la estructura del recubrimiento y teniendo en cuenta que la hidrólisis es siempre un proceso bimolecular, estos resultados deberían ser reinterpretados.

Verdu y colaboradores [45] midieron las modificaciones de peso de los recubrimientos de APTES expuestos al agua líquida o en fase vapor. En dicho trabajo se propone por primera vez un mecanismo químico, aunque no probaron su validez, al menos respecto a los resultados experimentales que obtuvieron. Por otro lado, no tuvieron en cuenta algunos aspectos importantes desde el punto de vista de la preparación de muestra y condiciones experimentales: i) no se eliminó el posible silano fisisorbido y ii) no se controlaron las condiciones de hidrólisis.

Por este motivo, en este trabajo se pretende abordar también el proceso de degradación hidrolítica de recubrimientos siloxánicos de partículas de sílice en condiciones controladas (pH y temperatura). Para ello, se propone el empleo de sílice silanizada con los tres recubrimientos anteriormente mencionados. Este estudio se llevará a cabo mediante el empleo de un método que permite seguir con extremada sensibilidad todo el proceso de degradación a partir de concentraciones de silano en disolución del orden de 10^{-9} M. Se basa en la medida de la respuesta fluorescente del un cromóforo PSA (inicialmente anclado a la

superficie de partículas de sílice) que se va incorporando a la disolución a medida que se produce la hidrólisis.

1.2.- OBJETIVOS.

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en la generación y estudio de distintas interfases en materiales compuestos de matriz polimérica termoestable (epoxi) reforzados con sustratos de tipo silícico. Este objetivo se enmarca en la caracterización a escala interfacial de los materiales compuestos preparados. Así, la investigación llevada a cabo en este trabajo se centrará fundamentalmente en:

- a) Preparación de materiales compuestos y estudio de las transiciones térmicas de los mismos en la matriz y en la interfase, anclando selectivamente el fluoróforo en la interfase o en la matriz del mismo. En estos estudios se emplearán distintos parámetros fotofísicos y se evaluará su utilidad para la detección de transiciones de segundo orden tanto en la interfase como en la matriz.
- b) El estudio cinético de los procesos de curado en materiales compuestos, formados por un refuerzo de tipo silícico y una matriz polimérica constituida por DGEBA/EDA.
- c) Seguimiento del curado por distintas técnicas: i) convencionales (FT-IR/DSC) y ii) fluorescencia, mediante el empleo de marcadores fluorescentes.
- d) Seguimiento del curado en la matriz y en la interfase de los materiales compuestos mediante el anclaje selectivo de fluoróforos en los constituyentes del sistema.
- e) En todos los casos anteriores se evaluará el efecto de la modificación superficial del recubrimiento en el proceso de curado del sistema.

- f) Seguimiento y estudio del proceso de degradación hidrolítica en recubrimientos poliorganosiloxánicos en condiciones de pH y temperatura controladas. Se propondrá un modelo cinético sencillo, evaluándose también el efecto de la modificación superficial.

REFERENCIAS

- [1] (a) <http://me.lsu.edu/~woldesen/intro.html>; (b) G. Occhiani; "Proceedings of the international School on advanced material science and technology". Course I, pp. 7-50.
- [2] L.E. Nielsen, R.F. Landel, Mechanical properties of polymers and composites, second edition, Marcel Dekker, (1994).
- [3] Bor Z. Jang; Advanced Polymer Composites, ASM International, (1994).
- [4] (a) P. Antequera, L. Jiménez, A. Miravete, Los Materiales Compuestos de Fibra de Vidrio, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, (1991); (b) S. Kang, S. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, Polymer, 42, 879 (2001); (c) S. C. Henderson, T. C. Ward, Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society, 25th, 186, (2002).
- [5] A. T. DiBenedetto; Materials Science and Engineering A, A302, 74, (2001).
- [6] N. Suzuki, H. Ishida; Macromolecular Symposium, 108, 19, (1996).
- [7] J. Luo, R. Seghi, J. Lannutti, Materials Science and Engineering C5, 15 (1997).
- [8] N. Altmann, P. J. Halley, J. Cooper-White, J. Lange, Macromolecular Symposium, 169, 171 (2000).
- [9] K. L. Mittal, Silanes and Other Coupling Agents, JSP, Ed. Utrech (1992).
- [10] P. Walker, Organosilanes as Adhesion Promoters, Journal of Adhesion Science and Technology, 5, 279 (1991).
- [11] E. P. Pluddeman, Silane Coupling Agents, Plenum Press, (1991).
- [12] L. Salmón, I. Thominette, M. F. Pays, J. Verdú, Composites Science and Technology, 57, 1119 (1997).
- [13] J-K Kim.; Y-W Mai, Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites, Elsevier. Oxford, UK, (1998).
- [14] I. Shimizu, H. Okabayashi, K. Taga, A. Yoshino, E. Nishio, C. J. O'Connor, Vibrational Spectroscopy, 125 (1997).
- [15] K.C. Vrancken, P. Van Der Voort, K. Possemiers and E.F. Vasant, Journal of Colloid and Interface Science, 174, 86 (1995).
- [16] D. Wang, F. R. Jones, P. Denison, Journal of Materials Science, 27, 36 (1992); (b) D. Wang, F. R. Jones, Journal of Materials Science, 28, 2481 (1993).

- [17] E. T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, *Journal of Colloid and Interface Science*, 147, 103 (1991).
- [18] N. Ikuta, T. Hori, H. Naitoh, Y. Kera, E. Nishio, I. Abe, *Composite Interfaces*, 1, 455 (1993).
- [19] N. Suzuki; H. Ishida, *Macromolecular Symposium*, 108, 19 (1996).
- [20] H. Ishida, *Polymer Composites*, 5, 101 (1984).
- [21] H. Hamada, N. Ikuta, N. Nishida, Z. Maekawa, *Composites*, 25, 512 (1994).
- [22] A. T. Dibeneditto, P. J. Lex, *Polymer Engineering and Science*, 29, 543 (1989).
- [23] N. Ikuta, Z. Maekawa, H. Hamada, H. Ichihashi, E. Nishio, I. Abe, *Controlled Interphases in Composites Materials*, Elsevier Sci. Publishing Co., Inc., New York, 757 (1990).
- [24] S. Paz-Abuín, A. López-Quintela, M. Varela, M. Pazos-Pellín, P. Prendes, *Polymer*, 38, 3117 (1997).
- [25] J. Mijovic, S. Andjelic, *Macromolecules*, 28, 2787(1995).
- [26] D. Rosu, F. Mustata, C.N. Cascaval, *Thermochimica Acta*, 370, 105 (2001).
- [27] H.J. Flammersheim, *Thermochimica Acta*, 310, 153 (1998).
- [28] A. Ausaji Ayuk, W. Rettig, E. Lippert, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 85, 553 (1981).
- [29] M. A. Breimer, Y. Gelfand, O. A. Sadik, *Biosensors and Bioelectronics*, 18, 1135 (2003).
- [30] S. Yoon, E. Ban, S. Yoo, *Journal of Chromatography A*, 976, 87 (2002).
- [31] O. Przhonska, M. Bondar, J. Gallay, M. Vicent, Y. Slominsky, A. Kachkovski, A. P. Demenko, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 52, 19 (1999).
- [32] D. Phillips, *Polymer Photophysics*, Chapman and Hall, (1985).
- [33] W. F. Jager, A. Lungu, D. Y. Chen, and D. C. Neckers, *Macromolecules*, 30, 780 (1997).
- [34] Z. Jeffrey Wang, J. C. Song, R. Bao, D. C. Neckers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34, 325 (1996).
- [35] R. Vantaanparast, S. Li, K. Hakala, H. Lemmetyinen, *Macromolecules*, 33, 438 (2000).
- [36] K. Hakala, R. Vantaanparast, S. Li, C. Peinado, P. Bosch, F. Catalina, H. Lemmetyinen, *Macromolecules*, 33, 5954 (2000).
- [37] F. Mikes, J. González-Benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *Polymer*, 43, 4331 (2002).

- [38] J.González-Benito, J.Bravo, F.Mikes, J. Baselga, *Polymer*, 44, 653 (2003).
- [39] J.G. Iglesias, J. Gonzalez-Benito, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, *Journal of Colloid and Interface science*, 250, 251 (2002).
- [40] J. R. Lakowicz, in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic Plenum Pub., New York (1999).
- [41] M. R. Vigil, J Bravo, T. D. Z. Atvars, J. Baselga, *Macromolecules*, 30, 4871 (1997).
- [42] T. D. Z. Atvars, E. Sabadini, S M. Franchetti, *European Polymer Journal*, 29, 1259 (1993).
- [43] M. E. Schrader, A. Block, *Journal of Polymer Science, Part C*, 281 (1971).
- [44] L. Salmon, F. ThomINETTE, M. F Pays. J. Verdu, *Composites Science Technology*, 57, 119 (1997).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS.

2.1- MATERIALES COMPUESTOS.

En la mayoría de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados se pueden distinguir las siguientes partes [1]:

- superficie del refuerzo,
- interfase refuerzo-agente de acoplamiento
- agente de acoplamiento
- interfase agente de acoplamiento-matriz
- matriz

En muchas ocasiones los conceptos interfase e intercara se emplean indistintamente. En general, el término intercara hace referencia a un límite claro entre dos constituyentes, mientras que el de interfase hace referencia a un gradiente de propiedades y de composición entre dos regiones. En este trabajo nos referiremos al estudio de interfases en materiales compuestos, entendiendo por interfase la región comprendida entre el refuerzo silícico y la matriz polimérica, en la que se incluye también al agente de acoplamiento. A continuación se van a tratar algunos aspectos relacionados con los constituyentes de los materiales compuestos que se van a emplear en este trabajo.

2.1.1.- Refuerzos.

Entre los refuerzos más empleados en materiales compuestos se encuentran las fibras de carbono, boro, vidrio, carburo de silicio, alúmina, mullita, aramida,...Las dimensiones pueden variar desde la fibra continua hasta la fibra corta de unas pocas micras.

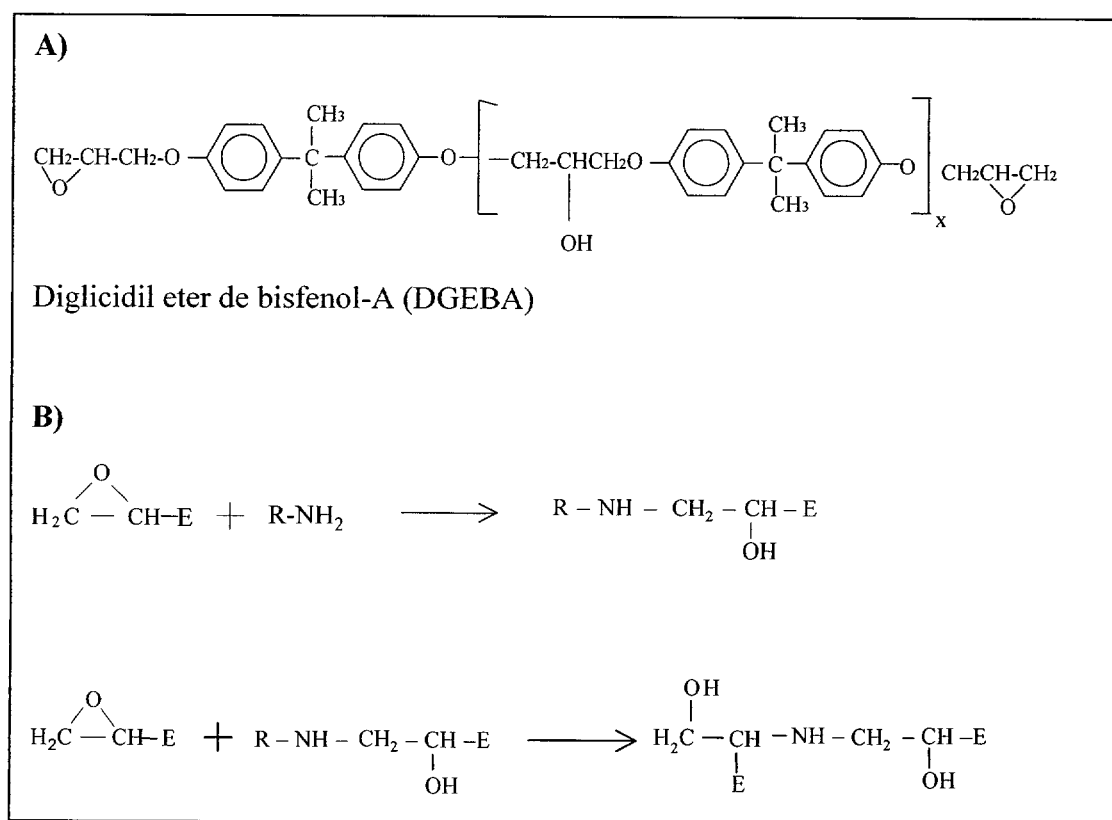
En este trabajo, nos vamos a centrar en materiales compuestos reforzados con fibra continua y microfibras de sílice.

2.1.2.- Matrices en materiales compuestos. Las resinas epoxi.

La misión principal de la matriz en el material compuesto es la de dar cohesión geométrica y transmitir los esfuerzos de unas fibras a otras. Las resinas epoxi fueron empleadas por primera vez en aplicaciones de materiales compuestos en los años 50. Sus buenas propiedades de adhesión con fibra de vidrio, kevlar, y fibra de carbono han hecho que tuvieran un gran éxito como matrices en materiales compuestos reforzados con fibras. Por otra parte, poseen buenas propiedades físicas, mecánicas y eléctricas y una contracción térmica durante el curado (3-4 %) más baja que la de otras resinas termoestables como los vinilésteres y poliésteres (6-11%). Otras características destacables de las resinas epoxi, son su relativa alta resistencia a ambientes húmedos y altas temperaturas, así como frente al ataque de reactivos químicos, su estabilidad dimensional, facilidad de procesado y bajo coste. Las resinas epoxi son más caras que los poliésteres y no funcionan tan bien a altas temperaturas, pero aún así, las propiedades globales son bastante buenas [2-4].

Las resinas epoxi más empleadas son las derivadas de la molécula de diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA, (Esquema 2.1. A)). En el mercado existe una gran variedad de resinas con diferentes pesos moleculares, el cual depende del grado de polimerización, x ($0 < x < 10$), hasta $x = 0.5$, suelen ser líquidas; con grados de polimerización superiores presentan una T_g entre 40-90 °C [5]. El DGEBA reacciona con un agente de curado como puede ser una diamina, generando una estructura de la red diferente, en función del mismo. Por tanto, propiedades como la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea y la resistencia química, van a estar condicionadas por dicho agente. En el esquema 2.1.B se ilustra una

reacción de curado entre una resina epoxi genérica y una diamina, para dar una red polimérica tridimensional amorfa. Esta reacción de poliadición del grupo epoxi recibe el nombre de curado [3, 5], y puede ser con grupos funcionales de su propia molécula (homopolimerización) o con agentes reactivos externos para dar lugar a una red entrecruzada, en ambos casos con o sin ayuda de un catalizador.



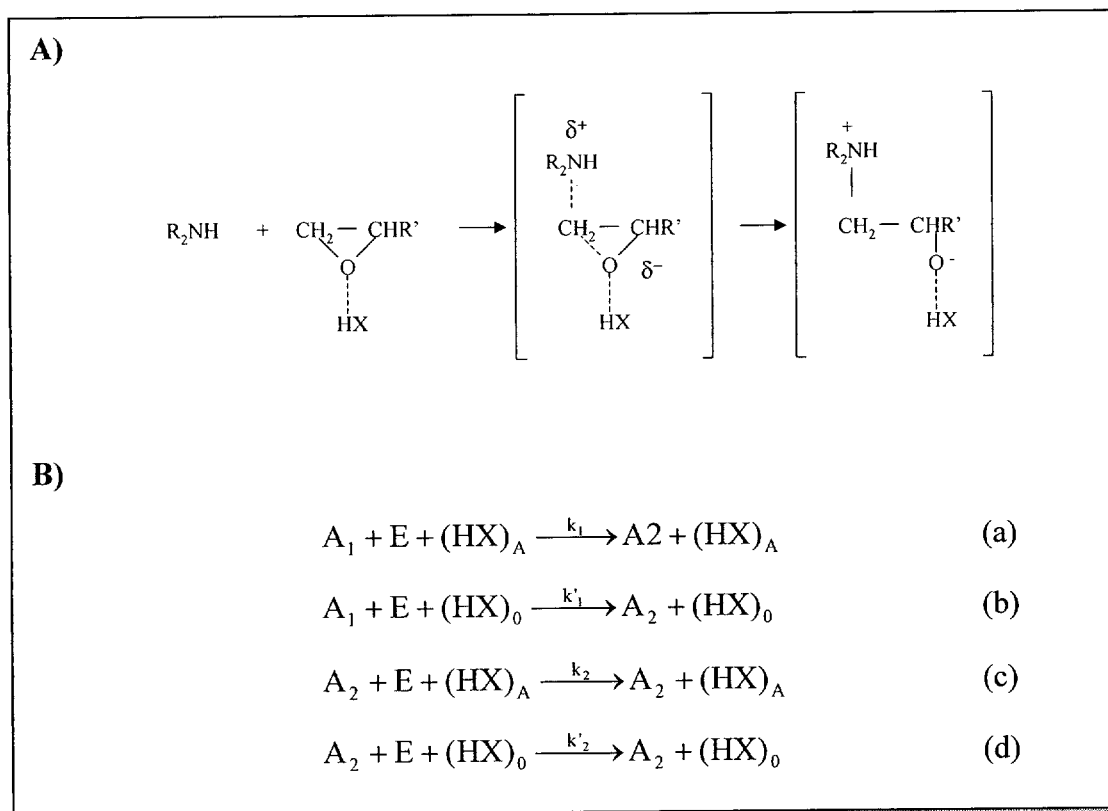
Esquema 2.1.- A) Fórmula general del diglicidil éter de bisfenol A; B) Esquema general de una reacción de poliadición epoxi-amina

Cada anillo oxiránico reacciona con un protón del grupo amino, cuando la relación de grupos amino/grupos epoxi es 1/1, la mezcla es estequiométrica, pudiéndose emplear mezclas con otras estequiometrías, en cuyo caso se indica específicamente. La reactividad de las aminas aumenta con su carácter nucleófilo en el sentido alifáticas > cicloalifáticas > aromáticas. Inicialmente los dos hidrógenos de la amina presentan la misma reactividad, pero una vez que ha reaccionado el primero, la amina secundaria que se forma puede ser menos reactiva. En el caso de las aminas alifáticas tanto los hidrógenos primarios como los secundarios presentan aproximadamente la misma reactividad, pero en el caso de las aminas

aromáticas esto no ocurre, la reactividad de la amina secundaria es de dos a cinco veces menor que la de la primaria, este efecto se denomina *efecto sustitucional*.

Los grupos hidroxilo presentes en el medio (agua, alcoholes, fenoles, ácidos, etc.) catalizan la reacción mediante la formación de un complejo trimolecular que facilita el ataque nucleófilo al grupo amino (esquema 2.2.A).

Horie y colaboradores [6] fueron unos de los primeros investigadores que propusieron un esquema de reacción para explicar el proceso de curado en sistemas diepoxi-diamina. Proponen un esquema de cuatro reacciones en las que se consideran todos estos efectos En el esquema 2.2.B aparecen estas reacciones.



Esquema 2.2.- A) Formación de un complejo epoxi-especie donadora de hidrógeno que cataliza la poliadición, y B) Esquema de reacción del proceso de adición.

donde E, A₁, A₂, y A₃, representan el grupo epoxi, amina primaria, secundaria y terciaria respectivamente. (HX)₀ y (HX)_A son la concentración de grupos hidroxilo (o catalizadores

en general) que hay presentes en el sistema inicialmente (0) y los que se forman por efecto de la reacción del grupo epoxi con la amina.

Cuando hay un exceso de grupos epoxi o cuando las aminas secundarias tienen una reactividad muy baja, hay una quinta reacción que puede competir con las anteriores que es la eterificación de los anillos epoxi con los alcoholes presentes en el medio. Esta reacción no se va a considerar pues en las condiciones de este estudio es poco probable que se produzca esta reacción [5].

2.1.2.1.- Curado de resinas epoxi. Estudios cinéticos.

Aunque el curado de una resina epoxi consiste en una reacción de poliadición, el estudio del curado completo conlleva considerar otros aspectos, ya que durante el curado, una mezcla líquida resina-endurecedor se convierte en un sólido. Hay que destacar dos transformaciones importantes que sufre la mezcla: la gelificación y la vitrificación, ambas dependen del avance de reacción o conversión, α , que se puede definir de varias formas. Una de las más empleadas es en términos de la concentración de grupos epoxi presentes, según la ecuación:

$$\alpha = \frac{e_0 - e_t}{e_0} \quad (2.1)$$

donde e_0 y e_t son las concentraciones de los grupos epoxi presentes a tiempo curado cero y t respectivamente. La cantidad de grupos epoxi presentes en cualquier instante de la reacción se puede determinar por espectroscopía infrarroja [7, 8].

A escala molecular la gelificación se corresponde con el paso de moléculas discretas, lineales o ramificadas, a un polímero entrecruzado de peso molecular infinito. Teniendo en cuenta el tratamiento sobre la gelificación de Flory [9] y Stockmayer [10] se llega a la conclusión de que la conversión crítica de gelificación es independiente de la temperatura y sólo depende de la naturaleza del sistema epoxi-amina. La conversión en el punto gel para un determinado sistema varía con la funcionalidad de los constituyentes y su estequiometría, según la ecuación (2.2).

$$\alpha_{\text{gel}} = \left[\frac{1}{(f_e - 1)(f_a - 1)r} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

donde f_e y f_a son las funcionalidades de los componentes epoxi y amina respectivamente, y r es la relación estequiométrica entre hidrógenos activos de los grupos amino y los grupos epoxi presentes inicialmente. Así, para el caso concreto de un sistema diepoxi-diamina primaria en mezcla estequiométrica, esta conversión es de 0,6.

Inicialmente durante los primeros instantes de la reacción, la mezcla es un medio fluido y, la cinética de las reacciones está controlada por la concentración de los reactivos (control químico). Sin embargo, la formación de cadenas altamente ramificadas, hace que se alcance un punto crítico, que es el punto gel, donde se forma una red tridimensional infinita. A medida que disminuye la diferencia entre la temperatura de curado y la temperatura de transición vítrea, las reacciones empiezan a estar controladas por difusión, pues la movilidad molecular disminuye bruscamente. La vitrificación es una transformación fluido gomoso-“sólido” que se produce cuando la temperatura de transición vítrea de la mezcla de reacción, T_g , se iguala a la temperatura de curado. Por tanto, el tiempo de vitrificación de un sistema a una determinada temperatura, es el tiempo al cual la T_g del sistema se iguala a la temperatura de curado, posteriormente, la T_g supera el valor de la temperatura de curado. Después de la vitrificación es difícil que se den más reacciones químicas, pues se requerirá una temperatura de curado superior. Por este motivo, para alcanzar grados de conversión altos, se suele realizar un tratamiento denominado de post-curado a unos 20-30 °C por encima de la temperatura de transición vítrea a conversión infinita.

- Seguimiento de las reacciones de curado.

Algunas de las técnicas más empleadas para el seguimiento de reacciones de curado han sido la espectroscopía infrarroja tanto en el infrarrojo medio [11, 12] como en el cercano [12-14], y la calorimetría diferencial de barrido o DSC [15-17]. El método utilizado en el primer conjunto de técnicas se basa en el seguimiento de las bandas de absorción de los

reactivos en función del tiempo de curado, generalmente bandas asociadas a los modos de vibración de los grupos epoxi [18-21], aplicando ecuaciones del tipo de la 2.3.

$$\alpha_{\text{epoxi}} = 1 - \frac{(A_{e,t} / A_{r,t})}{(A_{e,0} / A_{r,0})} \quad (2.3)$$

donde $A_{e,0}$, $A_{e,t}$, son las áreas de las bandas epoxi en el instante inicial y a un tiempo t de reacción, y $A_{r,0}$ y $A_{r,t}$, son las correspondientes áreas de la banda que se toma como banda de referencia.

El método utilizado en DSC se basa en el hecho de que el calor liberado durante la reacción de curado está relacionado con el grado de curado durante la reacción [15-17, 21], mediante la expresión 2.4.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \quad (2.4)$$

donde ΔH_t , es el calor exotérmico involucrado a un tiempo t , comprendido entre el instante inicial ($t = 0$) y un tiempo t , y ΔH_T es el calor exotérmico total desprendido, es decir, el calor de reacción total.

Sin embargo, la sensibilidad de ambos métodos disminuye a medida que progresa la reacción, es decir, a medida que aumenta el grado de curado ya que las propiedades que se miden en ambos casos son extensivas, y por lo tanto, dependen de la cantidad de materia que da lugar a la respuesta, por lo que estos métodos suelen ser poco sensibles durante los últimos estadios de los procesos de curado. Sin embargo, precisamente realizar el seguimiento del proceso de curado en aquellos momentos es de suma importancia pues a altas conversiones todavía se producen cambios muy significativos en las propiedades de las resinas. Wisanrakkit y Gillham [22] proponen una correlación entre el grado de curado y la T_g para monitorizar el curado, puesto que esta propiedad sí es sensible durante las últimas etapas de la reacción. Dicho método ha sido utilizado por varios autores [22-24],

encontrando en la mayoría de los casos una relación sencilla entre la T_g y el grado de conversión.

Nielsen [25], en su análisis del efecto del entrecruzamiento en las propiedades físicas de los polímeros, reportó resultados no publicados por A.T. DiBenedetto, que conducían a una ecuación derivada de la teoría, y que relacionaba la temperatura de transición vítrea con el avance de la reacción.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\frac{\epsilon_\alpha}{\epsilon_m} - \left[\frac{F_\alpha}{F_m} \right] \alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_\alpha}{F_m} \right) \alpha} \quad (2.5)$$

donde T_{g0} es la temperatura del sistema para una conversión cero, F_α/F_m es la relación de las movibilidades segmentales para un cierto avance de reacción, α , con respecto a la mezcla de monómeros ($x = 0$) y $\epsilon_\alpha/\epsilon_m$ es el cociente de las energías de la red, que puede aproximarse a:

$$\frac{\epsilon_\alpha}{\epsilon_m} = \frac{d_m}{d_\alpha} \frac{(M_0)_\alpha}{(M_0)_m} \left[\frac{\delta_\alpha}{\delta_m} \right]^2 \quad (2.6)$$

donde d representa la densidad, M_0 es el peso molecular de una unidad repetitiva del constituyente en el estado entrecruzado (α) o sin entrecruzar ($\alpha = m$), y δ es el parámetro de solubilidad.

Nielsen estimó que en muchos casos $\epsilon_\alpha/\epsilon_m$ era prácticamente igual a uno o ligeramente superior, mientras que F_α/F_m , es esencialmente igual a cero. Sin embargo, Adabbo y Williams [26] demostraron que la ecuación de DiBenedetto sólo era consistente con los resultados experimentales reportados, si F_α/F_m se dejaba como una variable comprendida entre 0 y 1, mientras que $\epsilon_\alpha/\epsilon_m$ tomaba el valor de 1.

Enns y Gillham [27], partiendo de la ecuación 2.5, demostraron que se obtenían buenos ajustes para curvas experimentales de T_g frente a la conversión, cuando $\varepsilon_\alpha/\varepsilon_m$ y F_α/F_m se dejaban como parámetros ajustables, existiendo entre ambos cocientes una relación dada por la ecuación (2.7):

$$\frac{\varepsilon_\alpha / \varepsilon_m}{F_\alpha / F_m} = \frac{T_{g\infty}}{T_{g0}} \quad (2.7)$$

donde $T_{g\infty}$ es la temperatura de transición vítrea máxima de ese sistema, la cual se alcanza cuando $\alpha = 1$. Sustituyendo esta última expresión en la ecuación 2.5, y haciendo F_α/F_m igual a λ , se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (2.8)$$

donde λ es un parámetro ajustable comprendido entre 0 y 1. El aumento relativo de la T_g para altas conversiones, es un hecho consistente con el aumento en la densidad de entrecruzamiento a conversiones superiores a la del punto gel. Esto explica por qué la ecuación (2.8) está de acuerdo con los resultados experimentales.

Además de FTIR y DSC, existen otros métodos menos empleados en el seguimiento de curados como son RMN y la cromatografía de permeación de gel (GPC o SEC) [28].

Durante los últimos veinticinco años se ha incrementado el empleo de métodos fotofísicos para hacer seguimientos de curados y de reacciones de polimerización [29-33]. Como se indicó en el capítulo anterior, estos métodos fotofísicos consisten en el estudio de una propiedad del sistema mediante el empleo de una sonda o un marcador fluorescente, que puede ser intrínseco al sistema de estudio o puede introducirse externamente (extrínseco).

- Estudio cinético del curado de resinas epoxi.

En general, la velocidad de reacción se puede expresar en términos de la variación de la conversión con el tiempo, como el producto de una función $f(\alpha)$, que depende de la concentración de los reactivos (2.1) y de una constante de velocidad, k , que posee una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura ($k=A \cdot e^{-E_a/RT}$), donde A es el factor preexponencial o de frecuencia, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y E_a la energía de activación del proceso. Dicha dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos y la temperatura queda reflejada en la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (2.9)$$

La determinación de la función de velocidad ($f(\alpha)$) para el proceso de curado de una resina epoxi se puede realizar fundamentalmente de dos formas: i) a partir de aproximaciones mecanísticas y ii) a partir de aproximaciones fenomenológicas [3, 5]. En el primer caso se propone un mecanismo de reacción y, mediante el correspondiente balance de las especies químicas que participan en él, se puede obtener la ecuación cinética. Por otra parte, los modelos fenomenológicos no tienen en cuenta procesos elementales sino sólo los aspectos experimentales más destacables de la reacción; las ecuaciones de velocidad así obtenidas, son puramente empíricas y aunque aportan una información muy limitada sobre las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de curado, proporcionan información suficiente como para determinar las condiciones de curado más adecuadas para una combinación específica resina-endurecedor. El establecimiento de dichas condiciones de proceso puede suponer, en primer lugar, un control del mismo en términos de calidad de producto acabado, y en segundo, una optimización de recursos que por supuesto revertirá en el consiguiente ahorro.

- Ecuaciones cinéticas fenomenológicas en curados de resinas epoxi:

En condiciones estequiométricas, el modelo cinético más sencillo corresponde a una ecuación de orden n [34]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2.10)$$

donde n es el orden de reacción y k la constante cinética que sigue una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura. Esta ecuación predice un máximo en la velocidad de la reacción a tiempo cero. Experimentalmente se observa que muchos procesos de curado presentan un máximo en la velocidad de reacción a tiempos diferentes del instante inicial. Estos resultados indican que la cinética de la reacción de curado puede explicarse mediante otros modelos distintos al expresado por la ecuación (2.2). Estos otros modelos consideran la posibilidad de catálisis, tanto la que se produce por especies presentes en la mezcla inicial de reacción como la que se debe a especies que se generan durante el propio proceso de reacción (autocatálisis) [5,6,35]. Estos modelos denominados catalíticos o autocatalíticos presentan dos constantes cinéticas y dos órdenes de reacción (m y n).

Horie y colaboradores [6], basándose en el esquema de reacciones propuesto por Smith y Shechter, para un curado en sistemas diepoxi-diamino (esquema 2.2.B), llegaron a la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a_1 ex + k'_1 a_1 ec_0 + k_2 a_2 ex + k'_2 a_2 ec_0 \quad (2.11)$$

donde x es la concentración de grupos epoxi consumidos a un tiempo dado, c_0 y e_0 , son las concentraciones iniciales de $(HX)_0$ y epoxi, a_1 y a_2 son las concentraciones de amina primaria y secundaria respectivamente. Asumiendo que: $k_2/k_1 = k'_2/k'_1 = n$, la ecuación (2.11), se puede escribir como:

$$\frac{dx}{dt} = (e_0 - x)(k_1 x + k'_1 c_0)(a_1 + na_2) \quad (2.12)$$

donde $n = 0.5$ cuando la reactividad de los hidrógenos unidos a a_1 y a_2 es igual. En general se suele asumir un valor de n próximo a 0.5, que viene dado por: $n = 0.5 + \Delta n$. La relación estequiométrica en cualquier instante de tiempo entre a_1 y a_2 viene dada por:

$$a_1 + a_2/2 = a_0 - (x/2) \quad (2.13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.12) y (2.13) en la ecuación (2.11), resulta:

$$\frac{dx}{dt} = (e_0 - x)(k_1x + k'_1 c_0)(a_1 + na_2) \left[1 + \frac{2a_2 \Delta n}{2a_1 + a_2} \right] \quad (2.14)$$

donde para una composición estequiométrica, la ecuación (2.14) puede expresarse, en términos de la conversión fraccional como:

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x)^2 (k_1 + k_2 x) \left[1 + \frac{2a_2 \Delta n}{2a_1 + a_2} \right] \quad (2.15)$$

donde $k_1 = k'_1 c_0 e_0 / 2$, es la constante de velocidad para la reacción catalizada por los grupos OH inicialmente presentes en la resina y k_2 ($k_2 = k_1 (e_0)^2 / 2$) es la constante de velocidad para la reacción catalizada por los grupos hidroxilo generados en la reacción.

Asumiendo que las aminas primarias y secundarias formadas durante la reacción de curado presentan la misma reactividad con los grupos epoxi, Kamal y Sourour [36] propusieron la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x) (1 - x)(r - x) \quad (2.16)$$

donde r es la relación entre la concentración inicial de átomos de hidrógeno activos y la de grupo epoxi.

Por otra parte, una generalización de la ecuación anterior muy empleada para abordar el estudio de cinético de curados de los sistemas diepoxi/amina es la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1' + k_1 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.17)$$

donde m y n , son los órdenes parciales de la reacción, dejándose como parámetros ajustables. El término $(k_1' + k_1 \alpha^m)$ es el término autocatalítico, mientras que el $(1 - \alpha)^n$ representa la velocidad de consumo de grupos epoxi.

La ecuación (2.16) coincide con la ecuación (2.17), cuando $r = 1$, y la adición epoxi-amina es la única reacción que se produce, en cuyo caso, $n = 2$ y $m = 1$. Valores de m y n distintos no permiten relacionar esta ecuación generalizada (2.17) con las reacciones que ocurren durante el curado de una resina epoxi. En estudios de cinéticos fenomenológicos es frecuente encontrar que la suma de los órdenes está comprendida entre 2 y 3 ($m + n = 2 - 3$) [37].

- Métodos de análisis cinético a conversión constante.

La idea básica de este tipo de análisis es que la velocidad de reacción a conversión constante depende únicamente de la temperatura. Por tanto pueden compararse valores de velocidades de reacción $d\alpha/dt$ obtenidos para las distintas temperaturas o velocidades de calentamiento para un mismo grado de conversión.

Considerando un valor de la ecuación general de velocidad (2.9) para una conversión dada e integrando, se puede escribir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k dt \quad (2.18)$$

suponiendo que la reacción de curado se puede describir por una velocidad global con una sola energía de activación (o varias con energías de activación muy próximas), debería existir una relación entre la conversión y la estructura de la red. Se puede obtener una curva maestra a partir de una superposición tiempo-temperatura.

Tomando logaritmos en la ecuación (2.18) y considerando que k tiene una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura tenemos:

$$\text{Ln} \int_b^a \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \text{Ln} A + \text{Ln} t - \frac{E_a}{RT} \quad (2.19)$$

Teniendo en cuenta que el término izquierdo de la ecuación (2.19) sólo es función de la conversión, éste se podría sustituir por $F(\alpha)$

$$F(\alpha) = \text{Ln} A + \text{Ln} t - (E_a/RT) \quad (2.20)$$

Para obtener la curva maestra, se solapa la relación de α frente a una temperatura de referencia. El factor de desplazamiento horizontal, $A(T)$, viene dado por la diferencia entre dos curvas a un valor de α constante.

$$A(T) = \text{Ln} t_{\text{ref}} - \text{Ln} t = -E_a/RT + E_a/RT_{\text{ref}} \quad (2.21)$$

donde T_{ref} es la temperatura de referencia y los otros datos se desplazan en relación a dicha temperatura [5, 38].

2.1.3.- Los agentes de acoplamiento silano.

Como ya se ha explicado anteriormente, los agentes de acoplamiento son compuestos químicos empleados para unir dos materiales de distinta naturaleza, pudiendo interaccionar física y/o químicamente con ellos. Debido a la gran variedad de matrices poliméricas y refuerzos existentes, se han desarrollado un gran número de agentes de acoplamiento, entre ellos probablemente los más utilizados, son los denominados silanos. Su estructura es de la forma $X_3\text{SiR}$, donde el grupo R es un grupo no hidrolizable y compatible con la matriz y los grupos X , comúnmente alcoxi o cloros, son hidrolizables y compatibles con el sustrato. La hidrólisis de los grupos X se realiza en presencia de agua y posteriormente pueden condensar tanto con los grupos silanoles de la superficie silícica como con los que poseen

las propias moléculas del silano, formando si la funcionalidad es triple, una red de siloxano denominada región de acoplamiento.

Un caso muy estudiado, es el de los silanos con grupos polares en el carbono 3 (por ejemplo grupos amino), pues se hidrolizan casi instantáneamente en agua y forman disoluciones estables sin producirse de manera significativa la homopolimerización, aún a tiempos largos e incluso a concentraciones relativamente altas [1, 4, 39, 40].

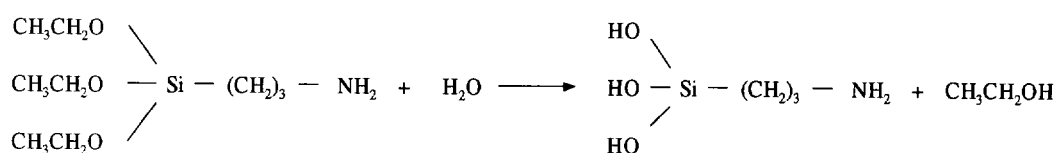
Aunque los agentes de acoplamiento puedan tener tres silanoles reactivos por molécula, los sitios reactivos en la superficie de los refuerzos silícicos más comunes, están tan separados (baja concentración de silanoles superficiales), que fundamentalmente sólo hay un grupo silanol unido a la superficie [4, 40]. Aún en el caso de refuerzos con superficies específicas muy altas, que pudieran tener mayor densidad superficial de sitios activos que la fibra de vidrio, un agente de acoplamiento trifuncional sólo podría sufrir dos condensaciones si se encuentran dos grupos activos a una distancia de 2-3 Å [38], siendo la probabilidad de que sufra tres condensaciones con la superficie silícica muy baja. El resto de los silanoles que no condensan con la superficie, o bien lo harán con silanoles de moléculas de silano adyacentes para formar una red polisiloxanica o bien permanecerán sin condensar.

El tratamiento del refuerzo con agentes de acoplamiento mejora las propiedades mecánicas y de estabilidad térmica y química del material, con respecto al mismo material sin tratar [40-45]. Se han propuesto diversas teorías para explicar la mejora de dichas propiedades del material compuesto, como la teoría del enlace químico, de las redes interpenetradas, de adsorción preferencial, del enlace hidrolizable y reversible, del coeficiente de fricción o de la mojabilidad superficial [1, 4].

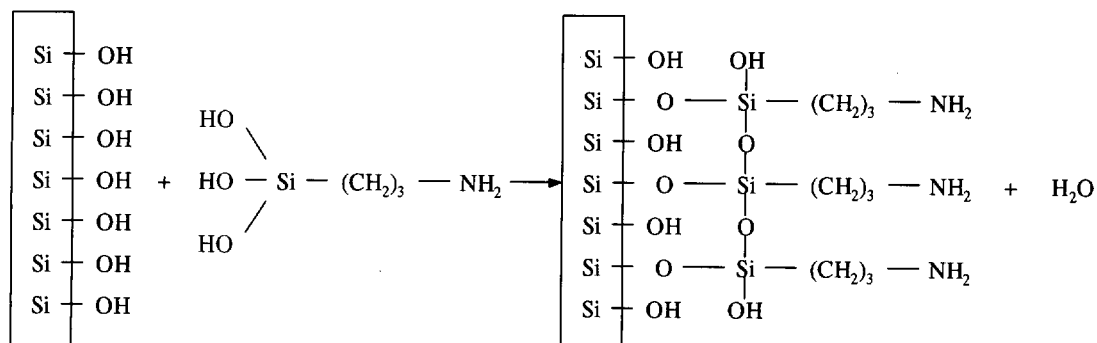
La teoría del enlace químico es la más antigua, y también la más conocida de todas ellas. Los agentes de acoplamiento contienen grupos funcionales que pueden reaccionar con los silanoles de la superficie mediante la formación de enlaces covalentes, y al poseer, al menos, otro grupo funcional que puede reaccionar con la matriz durante el curado, actuaría como un puente de unión entre el refuerzo y la resina, siendo estos enlaces primarios los más fuertes de la interfase que se genera [1, 45-47].

En el siguiente esquema se incluyen las reacciones que tienen lugar en el proceso de disolución del silano en medio acuoso, así como la formación de los enlaces siloxánicos con la superficie silícica y la posterior reacción del grupo funcional del silano con la resina epoxi (la reacción de ésta con el endurecedor no se ha tenido en cuenta). Cuando se prepara una disolución acuosa de silano, como por ejemplo, el 3-aminopropiltrietoxisilano, éste se hidroliza para dar el correspondiente silanotriol (esquema 2.3.A). Este silanol, en contacto con una superficie silícica puede condensar con la superficie silícica y consigo mismo (esquema 2.3.B). En las etapas C y D del esquema se ilustra la reacción del grupo amino del silano con el grupo epoxi de la matriz polimérica [45].

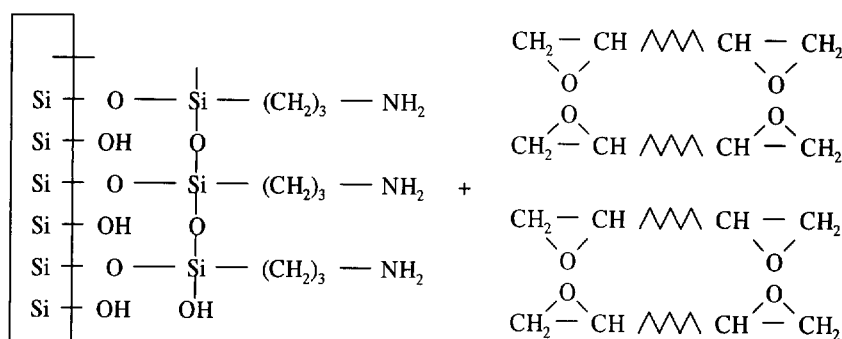
A)



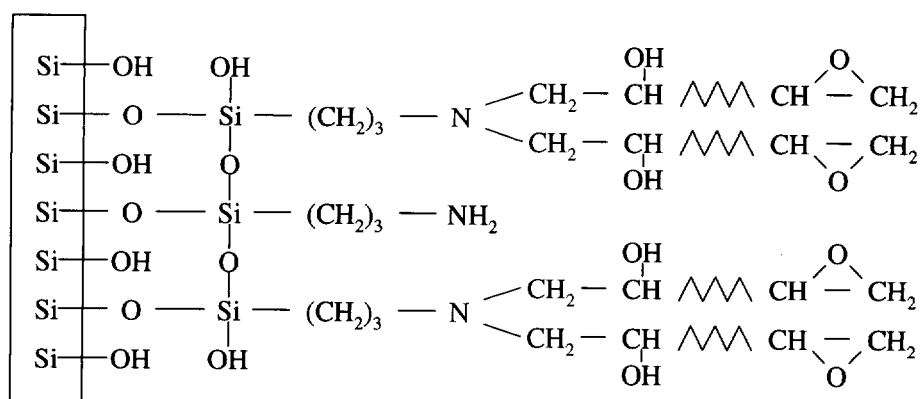
B)



C)



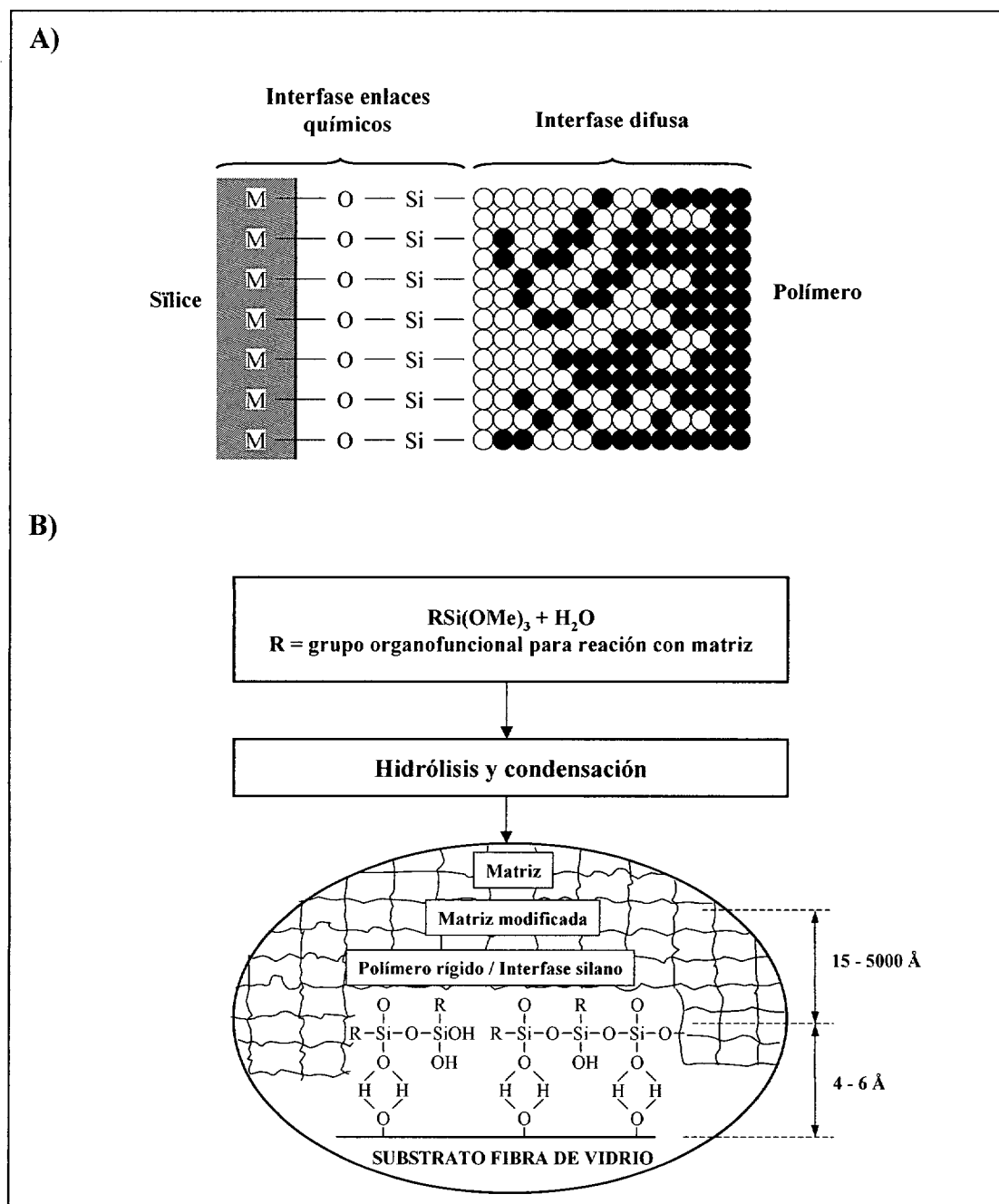
D)



Esquema 2.3.- A) Hidrólisis del 3-aminopropiltrietoxisilano en medio acuoso; B) Condensación de los silanoles del silano con los de una superficie silícica; C) y D) Reacción de los grupos amina del silano con los grupos epoxi de la resina [45].

Aunque la teoría del enlace químico ha sido la más empleada para explicar gran parte del comportamiento de los materiales compuestos, no es suficiente y necesita algunas modificaciones. Pluddeman y col. [4] sugirieron que la interpenetración de redes debía ser un factor importante en el mecanismo de refuerzo. Ishida y Koenig [1] también sugieren una mezcla entre el silano y la matriz en la interfase del material compuesto. Chiang y Koenig [42] encontraron una evidencia experimental de interpenetración en el sistema 3-APTS/epoxi mediante estudios por infrarrojo. Examinando la intensidad de las bandas de los grupos imida, amida y éster formados una vez transcurrida la polimerización, se confirmaron que estas reacciones no estaban limitadas a la interfase. Estos autores, diferencian dos tipos de interpenetración: por un lado la de la matriz en las capas de silano químicamente unidas al refuerzo, y por otro, las del silano fisisorbido que migra dentro de la matriz polimérica, experimentalmente existen evidencias de la formación de ambas estructuras.

En el esquema 2.4, se ilustra esta concepción de interfase según proponen A.T. DiBenedetto [46] y Wang y F.R. Jones [47, 48]. La interfase se concibe como constituida por dos partes: una interfase químicamente unida, que es resistente al agua, y una interfase difusa. Esta última tiene un gradiente de densidad de entrecruzamiento, siendo la parte externa relativamente más abierta, y permite difundir a los monómeros y oligómeros de la resina de la matriz y a las moléculas de silano fisisorbidas a la intercara difusa formando una red de cadenas interpenetradas, IPN. Esta estructura de redes interpenetradas ha sido observada por varios autores. [46-48] y comprobada experimentalmente por extracción con disolventes. F.R. Jones comprobó que la densidad de entrecruzamiento del agente de acoplamiento era mayor en las proximidades del refuerzo silícico [47].



Esquema 2.4.- (a) Unión siloxano-polímero según el modelo de redes interpenetradas (IPN); (b) Ilustración del concepto polímero/siloxano/interfase [46].

Otras teorías menos empleadas, como por ejemplo, la teoría de la adsorción preferencial, afirman que sobre la superficie silícica se adsorben preferencialmente catalizadores de la matriz (aminas) que provocan un curado incompleto. Esta capa no curada completamente, más flexible, participa en la relajación de tensiones en la interfase [48]. La teoría denominada ‘*restrained layer*’ supone que la superficie silícica afecta de algún modo al curado o a la morfología generada en la resina y produce una capa interfacial que tiene un

módulo intermedio entre el del refuerzo y la resina. Por otra parte, la teoría del coeficiente de fricción considera que el mecanismo de refuerzo es el rozamiento fibra-matriz más que la unión química entre ambos. No obstante, la teoría más aceptada es la del enlace químico y la de las redes interpenetradas, aunque en este sentido existe cierta controversia. H. Hamada y col. [49], a partir de ensayos mecánicos realizados en materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio tratadas con distintos silanos, afirman que estos sistemas no dan lugar a la formación de redes interpenetradas del silano con la matriz epoxi.

El estudio de las interfases puede abordarse de dos formas distintas: i) indirectamente, a partir del análisis de las propiedades mecánicas del material compuesto, y ii) directamente, mediante el empleo de técnicas y métodos adecuados para el estudio de interfases. Hasta el momento, bastantes de las investigaciones realizadas abordan el estudio de interfases centrándose en el análisis indirecto de los recubrimientos poliorganosiloxánicos, a partir de la realización de ensayos mecánicos y estudiando cómo afectan las modificaciones superficiales en las propiedades finales de los materiales compuestos [50-52]. Entre los ensayos más frecuentes se encuentran: los que generan parámetros directamente relacionados con la interfase (microfragmentación, “pull-out”, indentación) y los ensayos clásicos que proporcionan parámetros indirectamente relacionados con propiedades interfaciales (tensión-deformación, dureza).

El empleo de la microespectroscopía infrarroja “imaging”, ha permitido abordar el seguimiento de procesos difusionales de moléculas pequeñas, estudios de disolución de polímeros (microlitografía), determinación de la composición de las distintas fases, así como la detección de interfases e intercaras. La microespectroscopía infrarroja “imaging” se basa en la combinación de un microscopio con un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), el empleo de un detector matricial, permite construir un mapa de las especies químicas presentes en un determinado área espacial, combinándose así la especificidad espacial con la información de su composición química.

Recientemente, J. González-Benito [53] ha estudiado el proceso de curado en un sistema epoxi formado por fibra de vidrio recubierta con APTES y sin recubrir. El análisis de imagen mostró la existencia de una variación en la estructura química desde la fibra hasta la

matriz, según confirmó el gradiente de conversiones obtenido. Además, se observó que la velocidad de curado cambiaba dependiendo de la distancia a la fibra de vidrio. Este cambio también está asociado a variaciones en la estequiometría.

Otra técnica importante en estos estudios de interfases, es el análisis microcalorimétrico o la microcalorimetría diferencial de barrido [54]. Esta técnica combina las ventajas de las técnicas de análisis térmico (caracterización) con las de la microscopía (visualización). El equipo tiene una punta de nitruro de silicio o silicio (similar a la de un microscopio de fuerza atómica o AFM) que permite hacer un barrido topológico y térmico. La resolución que se consigue con esta técnica es la de la punta, es decir, casi a escala atómica.

Por otra parte, y con otro fundamento completamente diferente, se encuentra la fluorescencia. La emisión fluorescente de determinadas moléculas es muy sensible y varía con el entorno que las rodea. Por tanto, el análisis de sus espectros puede ofrecer una información valiosísima a escala molecular sobre lo que ocurre en lugares muy concretos como por ejemplo, las interfases. En algunos casos estas moléculas fluorescentes presentan la funcionalidad adecuada y pueden utilizarse para hacerlas reaccionar con el agente de acoplamiento y estudiar así la interfase refuerzo/matriz. De esta manera, pueden quedar localizadas (marcadores fluorescentes) en la región interfacial de un material compuesto y obtener con ello información de dicha región y de los cambios que en ella ocurren.

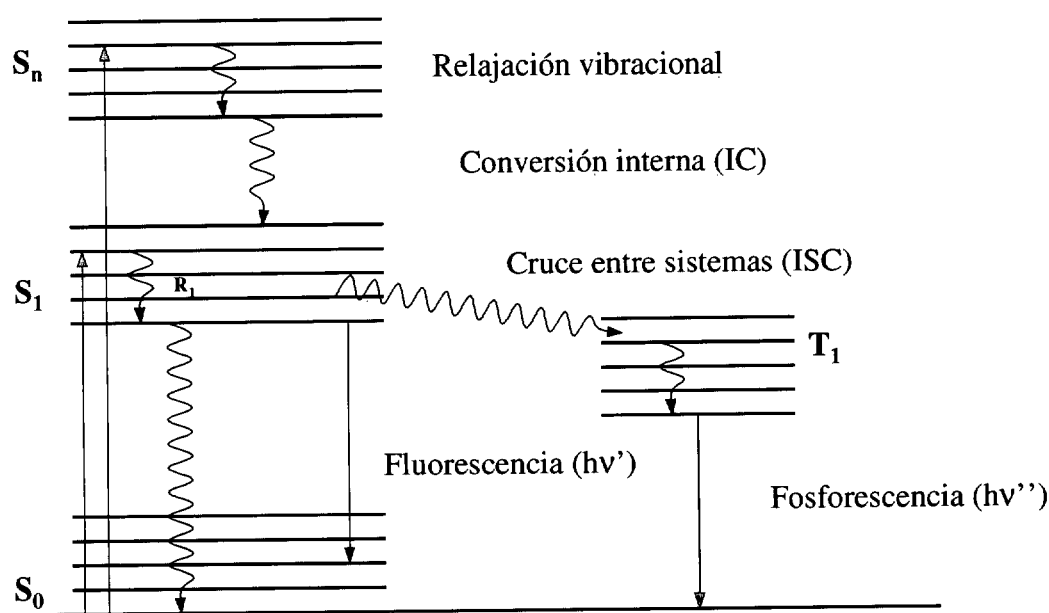
2.2.- FOTOFÍSICA.

2.2.1.- Conceptos previos.

Los procesos fotofísicos podríamos reunirlos en lo que se denomina luminiscencia (emisión de luz) y todas aquellas transiciones y procesos que tienen lugar entre el estado electrónico fundamental y los estados excitados de un determinado sistema. Dentro de los procesos fotofísicos se incluyen todos aquellos que tienen lugar en el estado electrónico y procesos, radiativos y no-radiativos relacionados con la interacción de la materia con la radiación electromagnética

Cuando un sistema absorbe un cuanto de luz, éste alcanza un estado excitado inestable. Con objeto de recuperar el estado más estable, hay una gran cantidad de procesos físicos y químicos que pueden ocurrir para disipar la energía de excitación. Si el proceso da lugar a productos químicamente distintos a los iniciales, entonces se habla de reacción fotoquímica, en caso contrario, se trata de un proceso fotofísico. En estos últimos nos centraremos a partir de ahora.

El diagrama de Jablonski (esquema 2.4) ilustra los fenómenos que tienen lugar cuando se irradia con luz a una molécula, en este diagrama se han excluido los efectos del disolvente que serán considerados en otro apartado. Los estados electrónicos aparecen representados como S_0 , S_1 y S_2 y corresponden al estado fundamental, primer y segundo singlete excitado respectivamente. Dentro de cada uno de los niveles electrónicos el fluoróforo puede encontrarse en distintos niveles energéticos vibracionales. Las transiciones entre estados electrónicos (fundamental y excitado) se han marcado como líneas verticales para ilustrar la naturaleza cuasi-instantánea de la absorción de luz (10^{-15} s), un tiempo demasiado corto de manera que no existe movimiento de las coordenadas nucleares durante el proceso de absorción de luz (Principio de Frank-Condon).



Esquema 2.5.- Diagrama de Jablonski [55, 56].

Cuando una molécula absorbe un fotón de luz y pasa a un estado electrónico excitado (más inestable). Este exceso de energía se elimina, regresando la molécula al estado fundamental bien sea vía procesos radiativos (emisión de luz), o bien, por no radiativos. Los procesos radiativos incluyen la fluorescencia y la fosforescencia y, los no radiativos engloban: i) la relajación al estado fundamental con disipación de calor a través de colisiones, ii) la relajación térmica a estados de energía intermedia a partir de los cuales emitirá al estado fundamental por vía radiativa (trazo recto en el esquema) o no radiativa (trazo ondulado), y iii) el empleo de la energía absorbida para promocionar reacciones químicas (fotoquímica).

El primer proceso que ocurre cuando una molécula se encuentra en el estado excitado es una relajación vibracional (R_1) al estado vibracional fundamental de S_1 (10^{-12} - 10^{-9} s). Desde el estado fundamental vibracional de S_1 , pueden ocurrir distintos procesos no radiativos como son:

- Conversión interna a un estado vibracional excitado de S_0 , seguida de una rápida relajación vibracional al estado vibracional fundamental de S_0 .
- Cruce entre sistemas (ISC), a un estado vibracional excitado del estado triplete (T_1). La desexcitación de este triplete puede ocurrir por vía no-radiativa (cruce entre sistemas al estado fundamental S_0) o por vía radiativa (fosforescencia).

La *fluorescencia* es la transición electrónica desde el estado vibracional fundamental del estado S_1 al estado fundamental S_0 , con emisión de un fotón de luz. Puesto que la fluorescencia tiene tiempos de vida del orden de 10^{-9} s y la *conversión interna* del orden de 10^{-12} s, ésta última se produce antes de que tenga lugar la emisión de fluorescencia.

En general la fluorescencia se estudia mediante los denominados espectros de emisión y excitación. Los primeros corresponden a la representación de la intensidad emitida por una muestra al excitarla a una longitud de onda constante, en función de la longitud de onda de emisión. Los espectros de excitación muestran la dependencia de la intensidad de emisión a una determinada longitud de onda, con respecto a la longitud de onda de excitación. Dichos espectros se pueden representar en función de la longitud de onda (generalmente en nm) o

del número de ondas (generalmente en cm^{-1}). La conversión de uno a otro viene dada por la siguiente expresión:

$$I(\nu) = \lambda^2 I(\lambda) \quad (2.22)$$

La emisión de fluorescencia generalmente se produce a longitudes de onda mayores que la de absorción. Se denomina desplazamiento de Stokes y es la diferencia del valor de longitud de onda entre el máximo de absorción y el de emisión. Este desplazamiento, consecuencia de una pérdida de energía puede ser originado por varios factores como el anteriormente citado Principio de Franck Condon, que provoca que los espectros de absorción sean menos sensibles a los cambios en la polaridad del medio. En segundo lugar, otros procesos que también contribuyen a este desplazamiento, son aquellos fenómenos que siguen a la absorción de luz, como: relajación vibracional, conversión interna, reorientaciones electrónicas y dipolares de las moléculas de disolvente alrededor del dipolo excitado del fluoróforo, e interacciones específicas fluoróforo-disolvente (formación de complejos o enlaces de hidrógeno).

Aunque no se ha definido explícitamente, la *fosforescencia* es la transición radiativa que se produce desde el primer triplete (T_1) hasta S_0 . La fosforescencia es una transición prohibida por las reglas de selección [55-57], esto significa que cuando se produce, el tránsito al estado fundamental es muy lento, con tiempos de vida comprendidos entre los microsegundos y los segundos.

La eficiencia relativa de cada uno de los procesos se puede definir en términos del rendimiento cuántico (2.23) Así, por ejemplo, hablaríamos del rendimiento cuántico de fluorescencia definido como:

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_r} \quad (2.23)$$

donde k_F es la constante radiativa de fluorescencia y el resto de constantes hacen referencia a los procesos unimoleculares por los que el estado excitado S_1 se desactiva. Los subíndices

de las constantes hacen referencia a cada uno de dichos procesos unimoleculares que puede sufrir el estado excitado S_1 y que se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 2.1.- Procesos unimoleculares que involucran al estado S_1 .

Proceso	Reacción	Constante de velocidad
Absorción	$M + h\nu \rightarrow {}^1M^*$	I_a
Fluorescencia	${}^1M_0^* \rightarrow h\nu + M$	k_F
Cruce entre estados	${}^1M_0^* \rightarrow {}^3M_m^*$	k_{ISC}
Conversión interna	${}^1M_0^* \rightarrow M_m$	k_{IC}
Reacción química	${}^1M_0^* \rightarrow \text{Productos}$	k_r

Los procesos bimoleculares que compiten con la fluorescencia son [56]:

- Desactivación colisional: desexcitación de una especie por colisión con otra.
- Transferencia de energía no radiativa: desexcitación de una especie por transferencia de la energía adquirida en la absorción de radiación a otra especie, quedando esta última excitada.
- Desactivación por concentración: Efecto de filtro interno y efecto de autoabsorción. En el primer caso, las primeras capas de muestra absorben la mayor parte de la luz e impiden la excitación de los cromóforos que se encuentran en el interior que es la zona desde la que se observa la emisión. El segundo caso se origina cuando cierta emisión debe atravesar una zona de muestra concentrada camino del detector y en ella se absorbe la parte del espectro de fluorescencia que solapa con el de absorción.

- d) Migración de energía: Mecanismo de transferencia típico de cristales y polímeros por el que el fotón absorbido se transmite cromóforo a cromóforo en un mecanismo de deslocalización o por medio de un mecanismo llamado “a saltos”.

Adicionalmente pueden existir procesos de desactivación bimoleculares por reacción química y por formación de complejos en el estado excitado, como son los exciplejos y los excímeros. En general, un *exciplejo* se puede definir como un complejo de transferencia de carga que se forma en el estado excitado. Un ejemplo de exciplejo es el formado entre el estado excitado del antraceno y la dimetilnilina, se caracteriza por una banda de emisión ancha y sin estructura vibracional que aparece a longitudes de onda altas. Es bastante común, la formación de estos complejos de transferencia de carga entre hidrocarburos aromáticos polinucleares, como pueda ser en nuestro caso entre el pireno, y las aminas.

Por otra parte, algunos fluoróforos también pueden formar complejos de transferencia de carga consigo mismos, como por ejemplo, el pireno. A bajas concentraciones muestra una emisión con una estructura perfectamente definida, mientras que a concentraciones superiores, aparece una emisión a longitudes de onda mayores. Esta emisión se debe a la formación de un *excímero*. El término excímero es una abreviatura que surge para hacer referencia a la formación de un dímero pero en el estado excitado. La formación de un excímero puede requerir el encuentro de una molécula excitada (monómero), con otra en su estado fundamental.

2.2.2.- Efectos del disolvente en los espectros de fluorescencia.

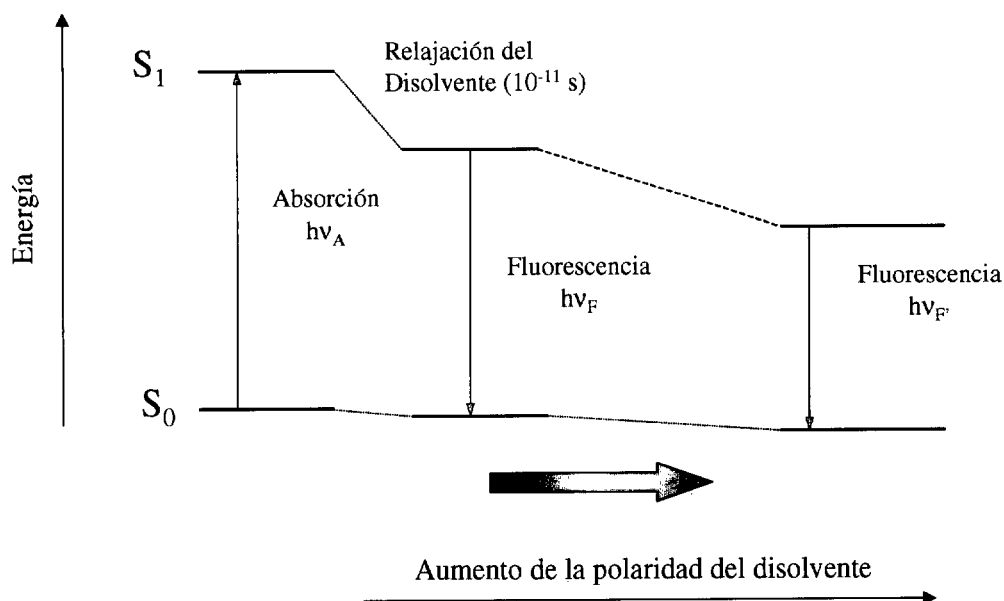
- a) Relajación del disolvente [56]

En general, el momento dipolar del cromóforo en estado excitado (μ_e) es mayor que en el fundamental (μ_g). El proceso de absorción de luz se produce en una escala temporal demasiado corta (10^{-15} s) como para que se produzcan movimientos nucleares de los átomos en la molécula durante ese periodo (Principio de Frank-Condon), pero sí pueden darse reorientaciones electrónicas. Transcurrido el proceso de absorción, los dipolos de las moléculas del disolvente pueden reorientarse alrededor del estado excitado estabilizándolo.

A medida que aumenta la polaridad del disolvente este efecto es más acentuado, y la emisión de fluorescencia se desplaza hacia mayores longitudes de onda, es decir, menor energía. Este fenómeno de desplazamiento de la emisión de fluorescencia por efecto de la reorientación de los dipolos del disolvente entorno al dipolo excitado del cromóforo se conoce como *relajación del disolvente* o también se denomina mecanismo de *acoplamiento dipolar* (esquema 2.5). El efecto de estabilización producido por el disolvente contribuye a que la emisión de fluorescencia se desplace a menores energías.

Teniendo en cuenta que la absorción de luz se produce en torno a 10^{-15} s, la conversión interna alrededor de 10^{-12} s, la relajación del disolvente entre $10^{-11} - 10^{-10}$ s y el tiempo de vida de la fluorescencia suele ser del orden de 10^{-10} s, se puede observar que la relajación del disolvente debe suceder antes de la emisión de fluorescencia y después de la conversión interna. La escala temporal de la relajación del disolvente es un fenómeno que depende de sus propiedades tanto físicas como químicas. Esto significa que en medios rígidos o disolventes vitrificados, la reorientación de los dipolos del disolvente alrededor del cromóforo será mucho más lenta, y por lo tanto influirá menos en la energía de la emisión de fluorescencia, disminuyendo el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda.

En el siguiente esquema se ilustra este fenómeno de relajación del disolvente y el efecto de la polaridad del medio en esta relajación. Nótese que la estabilización energética que se produce en el estado excitado es mucho mayor que la que se pueda producir en el estado fundamental. Este hecho tiene su justificación en los términos que influyen en la estabilización energética de los estados, según se puede comprobar a partir de las ecuaciones (2.29)-(2.32).



Esquema 2.6.- Relajación del disolvente y efecto de la polaridad del disolvente en la emisión de fluorescencia ($h\nu_F > h\nu_{F'}$).

b) Efectos generales y específicos del disolvente.

b.1) Efectos generales de disolvente.

Se han propuesto una gran variedad de ecuaciones para describir los efectos de las propiedades físicas del disolvente en los espectros de emisión de los fluoróforos. Estas expresiones generalmente son muy complejas y el origen de los efectos del disolvente es oscuro. En este apartado se abordarán dos de las expresiones más conocidas, una de ellas es la ecuación de Lippert, de uso general con los distintos disolventes, y otra, es una modificación de ésta, aplicada a disolventes apolares. En todos los tratamientos el disolvente se considera como un continuo en el que se encuentra inmerso el fluoróforo. Esta simplificación limita el límite de aplicabilidad de la ecuación, pues las interacciones específicas entre los fluoróforos y el disolvente no están consideradas y éstas pueden causar desplazamientos espectrales considerables.

Las interacciones entre las moléculas de fluoróforo y disolvente puede afectar a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado. Como primera aproximación esta

diferencia en cm^{-1} , es una propiedad del índice de refracción y de la constante dieléctrica del disolvente, y puede describirse mediante la ecuación de Lippert [58]:

$$\Delta\nu = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 hca^3} \Delta f + \text{constante} \quad (2.24.a)$$

donde Δf es la polarizabilidad orientacional definida como:

$$\Delta f = \left[\frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} - \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \right] \quad (2.24.b)$$

h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y a es el radio de la cavidad en la que reside el cromóforo. Resulta interesante examinar el efecto opuesto que producen en el desplazamiento de Stokes las variaciones en la constante dieléctrica (ϵ) y en el índice de refracción (n). Un aumento de n produciría una disminución de este desplazamiento, mientras que un aumento de ϵ se traduciría en un aumento del desplazamiento de Stokes.

Por otra parte, en el caso de disolventes apróticos no polares el desplazamiento de Stokes es aproximadamente constante con la función de polarizabilidad orientacional (2.24b), lo cual sugiere que las estabilizaciones que se producen en el estado excitado no se deben a interacciones dipolo-dipolo, sino fundamentalmente a interacciones de tipo dipolo inducido-dipolo [59-61]. En este último caso es más conveniente estudiar la estabilización energética en términos de la ecuación 2.25.a:

$$\nu_a - \nu_f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 2a^3 hc} (\mu_e^2 - \mu_g^2) f(n^2) \quad (2.25.a)$$

donde
$$f(n^2) = 2(n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (2.25.b)$$

La ecuación de Lippert, es menos adecuada cuando existe otro tipo de interacciones cromóforo-disolvente. Interacciones como la formación de enlaces de hidrógeno y

complejos..., que dependen tanto de la estructura química del cromóforo como de la del disolvente y, que por ello, se denominan efectos específicos del disolvente.

Deducción de la ecuación de Lippert.

La energía de interacción de un dipolo en un medio dieléctrico continuo, viene dada por: $E = -\mu R$, donde R es el campo reactivo inducido en el dieléctrico por el dipolo, vector paralelo en magnitud y de dirección opuesta a la del dipolo, que es proporcional a la magnitud del momento dipolar:

$$R = 2\mu f/a^3 \quad (2.26)$$

donde f es la polarizabilidad del disolvente y a es el radio de la cavidad. La polarizabilidad del disolvente es función de la movilidad de los electrones en el disolvente y de los momentos dipolares de la molécula de disolvente. La reorientación de los electrones en el disolvente es esencialmente instantánea. Esta polarizabilidad de alta frecuencia es función del índice de refracción: $f(n)$

$$f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (2.27)$$

La constante dieléctrica que determina la polarizabilidad del disolvente incluye el efecto de la reorientación molecular de las moléculas de disolvente. Como la escala temporal de este proceso es más lenta, se denomina polarizabilidad de baja frecuencia del disolvente, y viene dada por:

$$f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) \quad (2.28)$$

la diferencia entre estos dos términos es la polarizabilidad orientacional (§ 2.24 b).

Las interacciones entre el fluoróforo y el disolvente pueden describirse en términos de los momentos dipolares en el estado fundamental y excitado y los campos reactivos que se

crean alrededor de estos dipolos. Estos campos, pueden dividirse en dos: los debidos a los factores electrónicos (R_{el}^g y R_{el}^e) y los debidos a reorientaciones del disolvente (R_{or}^g y R_{or}^e). Teniendo en cuenta los correspondientes campos de reacción, para cada uno de los estados fundamental y excitado en una transición (absorción o emisión), se pueden obtener las correspondientes energías de estabilización de ese estado por efecto del disolvente. Operando así, se llega a las siguientes ecuaciones:

$$E^g(\text{absorción}) = E_v^g - \mu_g R_{or}^g - \mu_g R_{el}^g = E_v^g - \frac{2\mu_g \mu_g}{a^3} \Delta f - \frac{2\mu_g^2}{a^3} f(n) \quad (2.29)$$

$$E^e(\text{absorción}) = E_v^e - \mu_g R_{or}^g - \mu_g R_{el}^g = E_v^e - \frac{2\mu_g \mu_e}{a^3} \Delta f - \frac{2\mu_e^2}{a^3} f(n) \quad (2.30)$$

$$E^g(\text{emisión}) = E_v^g - \mu_g R_{or}^e - \mu_g R_{el}^e = E_v^g - \frac{2\mu_g \mu_e}{a^3} \Delta f - \frac{2\mu_g^2}{a^3} f(n) \quad (2.31)$$

$$E^e(\text{emisión}) = E_v^e - \mu_e R_{or}^e - \mu_e R_{el}^e = E_v^e - \frac{2\mu_e^2}{a^3} \Delta f - \frac{2\mu_e^2}{a^3} f(n) \quad (2.32)$$

donde E indica energía del estado electrónico y los superíndices y subíndices g y e hacen referencia al estado fundamental y excitado respectivamente, μ es el momento dipolar, E_v , es la energía correspondiente al estado en cuestión en ausencia de estabilización, es decir, en el vacío, Δf es la polarizabilidad orientacional y $f(n)$ (2.25) es la variación del índice de refracción del medio.

La diferencia de energías obtenida al restar la ecuación (2.30)-(2.29), proporciona la frecuencia de absorción (ν_a), mientras que la diferencia de energías obtenida al restar la ecuación (2.32)-(2.31), proporciona la frecuencia de emisión de fluorescencia (ν_f). Finalmente por diferencia entre la frecuencia de absorción, ν_a , y la de emisión, ν_f , se llega a la ecuación (2.24.a), que es la ecuación de Lippert.

b.2) Efectos específicos del disolvente en los espectros de fluorescencia.

Las interacciones específicas se producen por una o varias moléculas vecinas que tienen propiedades químicas específicas. Estas moléculas vecinas pueden ser tanto del fluoróforo como del disolvente. Los efectos específicos pueden ser debidos a enlaces de hidrógeno,

reacciones de tipo ácido base o reacciones de transferencia de carga. Los desplazamientos espectrales de estas interacciones específicas suelen ser considerables y, si no se reconocen, limitan la interpretación de los espectros de emisión de fluorescencia.

Una forma de determinar estas interacciones específicas con el disolvente es evaluando el espectro de emisión de la molécula en distintos disolventes. Otra forma de estudiarlas es a partir de las desviaciones de la representación de Lippert. Por ejemplo, se encuentran desplazamientos espectrales mayores de los esperados en aquellos disolventes capaces de formar enlaces de hidrógeno.

2.2.3.- Sondas y marcadores fluorescentes.

Una sonda fluorescente se entiende como aquella especie luminiscente (fluoróforo) que se encuentra dispersa físicamente en un medio macroscópicamente homogéneo y cuya emisión de luz proporciona información de las interacciones generales y específicas que ella sufre con el entorno local en que se encuentra inmersa. Por otro lado, el término marcador se utiliza para designar aquellos cromóforos con grupos funcionales adecuados para reaccionar químicamente con otro grupo funcional del sistema anfitrión y, que por tanto, pasa a formar parte de la propia estructura del sistema anfitrión en que se encuentran inmerso, proporcionando también información del entorno local en el cual se haya anclado.

La idea básica asociada al empleo de sondas y marcadores en el material compuesto es que los cambios que se produzcan en el sistema se vean reflejados en su respuesta luminiscente.

Entre las principales ventajas que nos ofrecen el empleo de sondas y marcadores fluorescentes podemos destacar:

- a) su elevada sensibilidad (límite de detección 10^{-9} M), la cual permite emplear concentraciones muy bajas de fluoróforo. Con estas bajas concentraciones, que en general suelen ser del orden de 10^{-4} mol/kg de material, se puede suponer que la estructura del material bajo estudio y por tanto sus propiedades no cambian de manera significativa;

- b) gran sensibilidad a cambios en el entorno por lo que se pueden emplear para el seguimiento de reacciones químicas, accesibilidad de moléculas pequeñas (disolventes), cambios de volumen libre;
- c) proporcionan información local (polaridad, rigidez, viscosidad), pudiéndose emplear para obtener información del sitio en el que esté colocada la sonda, por ejemplo en la interfase de un material compuesto;
- d) permiten el seguimiento de reacciones “*in situ*” y en tiempo real;
- e) es una técnica de análisis no destructiva;
- f) puede estudiarse un gran intervalo dinámico de escalas temporales.

Todas estas ventajas hacen que las sondas y marcadores fluorescentes sean moléculas adecuadas para ser utilizadas en el seguimiento de reacciones de polimerización [29, 62], de difusión, así como para la detección de otros fenómenos (transferencia de energía, absorción de agua, ...). En el caso concreto de esta tesis doctoral, se empleará la fluorescencia para la detección de los procesos de degradación, cinética de curado y detección de relajaciones por efecto térmico. Dada la gran sensibilidad permitirá detectar los procesos durante los primeros estadios.

2.2.3.1.-Distribución y movimiento de la sonda.

En estudios de sistemas microheterogéneos existen una serie de factores que es necesario tener en cuenta a la hora de interpretar los resultados experimentales, como son [63]:

a) Distribución de la sonda

La interpretación cuantitativa de la eficiencia de los fotoprocesos, requiere el conocimiento de la concentración local de los reactivos. Mientras el término concentración está muy bien

definido en disolventes homogéneos, en sistemas heterogéneos esto no ocurre. Debido a la microheterogeneidad del sistema anfitrión normalmente la distribución de la sonda no es uniforme y por tanto, existirá una distribución múltiple de sitios que provocará que los efectos cinéticos sean bastante diferentes en comparación con los que ocurren en sistemas homogéneos.

b) Movilidad de la sonda

Los cromóforos pueden encontrarse encerrados en la estructura del sistema anfitrión donde sus movimientos, están, de alguna manera limitados a un volumen restringido. La mayoría de las teorías fenomenológicas sobre cinética de reacción y difusión en medios homogéneos están basadas en una distribución uniforme de las moléculas y en una difusión isotrópica (rotacional y traslacional) sobre un volumen infinito, de manera que para sistemas heterogéneos las teorías van a complicarse en gran medida.

c) Restricciones conformacionales

En microentornos donde existen restricciones en la movilidad y difusión de la sonda, las moléculas pueden estar forzadas a adoptar orientaciones diferentes o conformaciones atípicas de las que adoptarían en medios homogéneos, pudiendo influir esto en gran medida en la eficiencia de aquellos fotoprocesos que requieren una orientación preferencial por parte de los reactivos. Un ejemplo, es el caso de la formación de excímero.

d) Presencia de campos eléctricos locales.

En este caso es necesario tener en cuenta los potenciales eléctricos, polaridades, constantes dieléctricas efectivas y su influencia en los procesos químicos y fotoquímicos de interés.

2.2.3.2.-Fluorescencia en polímeros.

La escala de tiempos correspondiente a la respuesta espectroscópica de fluorescencia es útil en polímeros porque ocurre en la región de los nanosegundos, permitiendo el estudio de procesos rápidos como la traslación segmental o el cambio conformacional. La escala de tiempo es mucho más corta que en experimentos de resonancia magnética nuclear y todavía más lenta que las vibraciones observada en espectroscopía infrarroja.

Los procesos de absorción y emisión de la radiación luminiscente de un cromóforo en un sistema polimérico, pueden ser considerados similares a los procesos que ocurren en sistemas no poliméricos, excepto que la alta concentración local del “disolvente”, en este caso las propias unidades constituyentes del polímero, hace que las propiedades del espectro puedan estar afectadas por la posición del cromóforo en la cadena, el número y tipo de otros cromóforos y el estado físico del polímero.

La ciencia de los polímeros utiliza las medidas fotofísicas fundamentalmente de dos maneras: la denominada fluorescencia intrínseca y la fluorescencia extrínseca.

1. Propiedades fotofísicas intrínsecas del polímero, los cuales contienen grupos fluorescentes y/o fosforescentes. Los polímeros que presentan fluorescencia pueden ser clasificados en dos tipos [64]: los que absorben o emiten luz a través de grupos cromóforos aislados insertados en la cadena polimérica o presentes como grupos terminales, y los que absorben o emiten luz a través de grupos cromóforos presentes en la unidad repetitiva de la cadena. En este tipo de polímeros la concentración local de cromóforo es alta, por lo que los procesos bimoleculares tales como transferencia de energía podrían estar favorecidos con respecto a los unimoleculares.
2. La segunda aplicación de la espectroscopía de fluorescencia es la introducción de una molécula fluorescente al sistema a estudiar como sensor del entorno que le rodea, fluorescencia extrínseca (marcadores y sondas).

Las características luminiscentes de la sonda y marcador fluorescente pueden verse alteradas, debido al entorno por múltiples razones. Los efectos del microentorno en la luminiscencia de estas moléculas pueden dividirse en las siguientes categorías [56]

- a) Efectos de acoplamiento vibracional. Cambios en las intensidades de fluorescencia de bandas vibracionales.
- b) Efectos de relajación del medio alrededor del estado excitado. Desplazamientos solvatocrómicos.
- c) Efectos en los estados π - π^* y n , π^* y su interconversión.
- d) Efectos en el estado TICT (transferencia intramolecular de carga por giro de grupo) en moléculas donador-aceptor.
- e) Efectos debidos a la formación de enlaces de hidrógeno, tanto inter como intramoleculares.
- f) Efectos debidos a la rigidez del entorno.

De entre todos los efectos enumerados, en este trabajo, nos vamos a centrar, principalmente en los efectos de relajación del medio alrededor del estado excitado y efectos debidos a la rigidez del medio.

Un grupo muy importante de marcadores son aquellos derivados del pireno y moléculas similares como por ejemplo el antraceno, que se caracterizan porque en sus espectros de fluorescencia aparecen bandas con resolución vibracional. La intensidad relativa de estas bandas suele ser sensible a cambios en la polaridad y/o viscosidad del medio [65].

El cloruro de 1-pirenosulfonilo (PSC) presenta la funcionalidad adecuada para reaccionar con aminas vía formación de la correspondiente sulfonamida [66]. Los espectros de fluorescencia de estado estacionario de dos derivados sulfonamida del PSC (PSA) fueron estudiados por McCormick y col [67], presentando los tres picos característicos de la emisión del pireno a 380, 400 y 418 nm. En dicho estudio, se observó que los espectros de absorción de PSA en agua mostraban una banda ancha en la región de 300-420 nm con dos hombros a unos 340 y 357 nm respectivamente, que corresponden a los máximos de absorción a 351 y 380 nm. En ocasiones, también puede observarse, una banda ancha sin

resolución vibracional entre 450-600 nm que puede asignarse a la formación de excíplejos o de excímeros.

Otro grupo relevante de marcadores son los derivados del p-N,N'-dimetilaminonaftaleno y moléculas afines. Estos compuestos presentan desplazamientos solvatocrómicos y cambios en la intensidad importantes. En ocasiones presentan un grupo donador y otro aceptor dentro de la misma molécula, pudiéndose dar así una transferencia de carga intramolecular y generar lo que comúnmente se denomina un estado TICT [56]. La formación de un estado TICT lleva asociada una rotación y una transferencia de carga intramolecular.

En estos compuestos se ha observado un fenómeno de fluorescencia dual. Una de las bandas, la que se ha denominado, normal, por ser la misma que presentan los derivados del benceno, aparece a mayores energías, que la segunda, a la que se denominó banda anómala. Este comportamiento dio lugar a una nomenclatura que aún se sigue empleando: la banda de más alta energía (menor longitud de onda) se denomina banda B y la otra de baja energía, se denomina banda A de anómala. El hecho de que se obtenga un espectro de fluorescencia en el que predomine una u otra especie depende de las interacciones específicas con el disolvente.

El papel del disolvente es fundamental en la formación de un estado TICT. La absorción promueve a la molécula en primer lugar a un estado local excitado 1L_a que tiene un momento dipolar de unos 10 D [69]. La fluorescencia normal proviene de este primer estado y presenta un gran desplazamiento solvatocrómico.

En el ejemplo clásico la emisión normal es la que se observa en disolventes no polares (por ejemplo el hexano). En disolventes de polaridad intermedia, como por ejemplo los éteres, se observa la fluorescencia de la banda de más baja energía, aunque esta es difícil de separar de su emisión normal. En disolventes no-próticos polares como el acetonitrilo, la emisión TICT es la predominante pero la intensidad de emisión global disminuye.

El cloruro de dansilo (DNS-Cl) o 5-dimetilamino-1-naftalenosulfonilo y derivados han sido ampliamente utilizados como marcadores en sistemas poliméricos [71]. Este compuesto

presenta un grupo donador (dimetilamino) y uno aceptor (anillo aromático) dentro de la propia molécula. Además las moléculas con grupos metilamino (HNCH_3) o dimetilamino ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), pueden rotar alrededor de este enlace. Por tanto, el DNS-Cl presenta las características necesarias para que se pueda dar la formación de un estado TICT. A diferencia de lo reportado para el p-N,N'-dimetilaminonaftaleno o el p-N,N'-dimetilaminobenzonitrilo [69, 70], en el caso del DNS no se observan dos bandas de emisión, sin embargo, parece razonable pensar que este hecho se debe a que ambos niveles deben estar energéticamente muy próximos entre sí.

2.2.4.-Parámetros fotofísicos.

Los parámetros que se emplean generalmente para el estudio fotofísico de sondas y marcadores son: a) la longitud de onda de emisión del máximo de intensidad de una banda ($\lambda_{\text{máx}}$); b) el rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ), expresado generalmente como intensidad de fluorescencia; c) el tiempo de vida (τ_F), d) la polarización (p) de la fluorescencia, e) la anchura a media altura, que es la anchura de la banda de emisión a la mitad de la altura máxima f) la intensidad integrada (I_{int}) definida como el área bajo el espectro (2.33) y g) el promedio en la energía de la banda de emisión, $\langle \nu \rangle$ (2.34), que corresponde al primer momento de la banda de fluorescencia considerada como una distribución de energías:

$$\langle I \rangle_{\text{int}} = \int I(\nu) d\nu \quad (2.33)$$

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I(\nu_i) \nu_i}{\sum I(\nu_i)} \quad (2.34)$$

2.2.5.- Seguimiento de procesos de polimerización por fluorescencia. Estudios en la interfase de materiales compuestos.

El empleo de métodos fotofísicos para realizar el seguimiento de curados de resinas o de la conversión fraccional en un proceso de polimerización ha sido muy estudiado desde los

años 80. Una de las principales ventajas de las técnicas luminiscentes es que son métodos no destructivos y permiten seguir el grado de curado “in situ” y en tiempo real. A esto se suma su alta sensibilidad y selectividad. Esto hace de los estudios fotofísicos, técnicas mejores que otros métodos de seguimiento de curados incluyendo la respuesta dieléctrica, Raman, ...

Cuando tiene lugar una reacción de curado hay dos factores fundamentales que hay que tener en cuenta para evaluar los cambios que se producen en la emisión de fluorescencia del cromóforo en función del tiempo. Considerando que el polímero es el disolvente de la sonda o marcador, se podrían apreciar los siguientes cambios:

- i) En la polaridad del medio; en el caso concreto de un sistema diepoxi-diamina, como el de este trabajo, a medida que progresa la reacción, los anillos oxiránicos, se abren para dar los correspondientes grupos hidroxilo. Así, a medida que progresa la reacción, cambia la polaridad del medio, y, por tanto, el entorno local del cromóforo. Un aumento en la polaridad del medio se traduciría en una mejora del acoplamiento dipolar con el disolvente, provocando desplazamientos hacia menores energías [56].
- ii) En la viscosidad/rigidez del disolvente. Un aumento en la viscosidad del medio, implicaría una disminución en el número de procesos de desactivación no radiativos, aumentando el rendimiento cuántico de fluorescencia y por tanto la intensidad de fluorescencia. Por otra parte, en una reacción de curado hay un momento en el que se produce un cambio muy importante en la rigidez del medio, es el tiempo de gelificación y de vitrificación del sistema. Estos cambios en la viscosidad/rigidez del sistema se manifiestan en la emisión del cromóforo produciéndose desplazamientos hacia el azul, consecuencia del peor acoplamiento dipolar con el medio.

Otra forma de explicar, de manera sencilla, estos desplazamientos observados en función del tiempo de curado es mediante la ecuación de Lippert (2.24a). El desplazamiento de Stokes es una medida de la energía que la molécula disipa antes de emitir la fluorescencia. La contribución del índice de refracción tiene en cuenta la capacidad de los electrones del disolvente de reorientarse alrededor del fluoróforo. Mientras que el término de la constante dieléctrica tiene en cuenta los procesos de relajación del disolvente que disminuyen la

diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado. A medida que la resina cura, el índice de refracción aumenta debido al aumento en la densidad del polímero, y la constante dieléctrica observada por el marcador disminuye. Ambos factores contribuyen a un desplazamiento al azul.

Loufty [72] fue el primero en estudiar los procesos de polimerización empleando una serie de sondas donador-aceptor en polimerizaciones de acrilatos. En sus trabajos propuso que el aumento de la microviscosidad del medio producía una disminución del número de procesos no-radiativos y consecuentemente se producía un aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia. Posteriormente Sung y col. [71] estudió la variación del desplazamiento espectral de distintos cromóforos frente al grado de conversión epoxi. En este trabajo se empleó la fluorescencia intrínseca de la 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), que se empleó como agente de curado con dos resinas epoxi: una difuncional (DGEBA) y otra tetrafuncional (TGDDM). Se realizaron espectros de excitación y de emisión durante todo el curado y se correlacionó la variación casi lineal del espectro de excitación de la DDS con los resultados espectrales obtenidos por infrarrojo. Estos resultados proporcionaron la base para la monitorización de curados a partir de la fluorescencia intrínseca de la DDS.

F.W. Wang y col. [73], estudiaron los cambios observados en los desplazamientos solvatocrómicos del 1,4-dimetilamino-6-fenil-1,3,5-hexatrieno durante la polimerización de un sistema diepoxi-diamina. Dichos cambios podrían ser debidos a: i) cambios en la polaridad del medio y ii) a cambios en la viscosidad del mismo. Durante el proceso de curado de las resinas epoxi debe haber un aumento en la polaridad del medio en el cual se encuentra inmerso el fluoróforo, dando lugar por tanto a un aumento del acoplamiento dipolar con el mismo. Este argumento se justificó en términos de un aumento del número de grupos hidroxilo generados por apertura de los anillos oxirano los cuales, además, poseen un tiempo de relajación menor que el de la resina original. Estos dos fenómenos, aumento de polaridad y disminución del tiempo de relajación contribuirían a un desplazamiento de la banda de emisión hacia el rojo. Sin embargo, experimentalmente lo que se observa es precisamente lo contrario, un desplazamiento hacia el azul. Se concluye que, de entre todos los factores que pueden influir en el desplazamiento del cromóforo durante un curado el

efecto predominante debe ser el aumento de la viscosidad del medio, pues este fenómeno aumenta enormemente el tiempo de relajación del disolvente no permitiendo, por tanto, la estabilización total del estado excitado del fluoróforo por acoplamiento dipolar.

D.C. Neckers [74, 75] empleó la fluorescencia de estado estacionario junto con la espectroscopía de RMN de ^{13}C en estado sólido para estudiar la fotopolimerización de mezclas de acrilatos polifuncionales y metacrilatos utilizando como sonda el 4-dimetildiamino-4'-nitroestilbeno. Este investigador ha basado muchos de sus estudios en el desarrollo de, entre otras, sondas cuyo máximo de emisión cambie en función de la rigidez de la matriz, sondas que forman excímeros, estados TICT, especies que dan lugar a transferencia de carga y sales orgánicas. Propone el método de la relación de intensidades de las bandas de distintos marcadores como método de seguimiento de un curado (LHIC: "lowest and highest intensity change").

B. Strehmel y col. [76] estudiaron el comportamiento de diversas sondas en sistemas epoxi, en función de la morfología de las redes obtenidas y del volumen libre, comprobando que algunas moléculas fluorescentes son capaces de detectar la temperatura de transición vítrea de los distintos materiales investigados. Los cambios en el comportamiento fotofísico de los fluoróforos se deben a cambios en la densidad de la red y en el volumen libre. Los datos obtenidos por fluorescencia se compararon con los que se obtenían a partir de medidas reológicas, obteniéndose resultados coincidentes.

R.S. Parnas y col., [77, 78] han utilizado la fluorescencia del 4-dimetildiamino-4'-nitroestilbeno para estudiar transiciones térmicas así como reacciones de curado en la interfase de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. Este grupo también lo ha aplicado a la monitorización "in situ" de procesos de inyección de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, pero en este caso mediante espectroscopía de onda evanescente.

J. González-Benito y col. [79, 80], han contribuido al estudio de curados por fluorescencia empleando distintas sondas y marcadores fluorescentes, así como evaluando la diferencia en la respuesta fluorescente de un mismo cromóforo cuando se inserta en un sistema como

sonda o como marcador [80]. Otra aportación importante es el desarrollo y optimización del parámetro, $\langle v \rangle$, del primer momento correspondiente a la distribución de energías que supone una banda de emisión fluorescente, para el seguimiento de curados y procesos de absorción de agua en distintos sistemas epoxídicos de uso industrial [80].

Torkelson [81], investigó procesos de relajación molecular empleando moléculas fluorescentes. Durante los procesos de polimerización se observó un cambio significativo en la viscosidad del medio. Por tanto, las sondas que son sensibles a la rigidez de su entorno son específicamente adecuadas para este propósito. Las sondas cuya intensidad aumenta a medida que transcurre la polimerización o durante el proceso de rigidificación, como por ejemplo envejecimiento físico, y sondas cuyas longitudes de onda de emisión cambian durante los procesos de polimerización, son bien conocidas. Recientemente Torkelson [82], propone el empleo de sondas fluorescentes para estudiar la estequiometría de mezclas resina-endurecedor a nivel nanoscópico. En este trabajo también se propone un parámetro para el seguimiento y monitorización de curados, que es una relación de intensidades de banda. Además se demostró que el parámetro no dependía ni de la temperatura ni de la geometría del haz de incidencia.

2.3.- ENVEJECIMIENTO Y DEGRADACIÓN EN MATERIALES COMPUESTOS.

El envejecimiento puede definirse como un cambio lento e irreversible en la estructura, morfología y/o composición del material sometido a las condiciones de uso. Las causas de este cambio pueden ser por propia inestabilidad del material, o por interacción con el entorno (oxidación, hidrólisis, reacciones fotoquímicas, radioquímicas, bioquímicas, etc.)

El envejecimiento es un problema difícil de estudiar en la práctica porque proviene de unas modificaciones demasiado lentas (típicamente de años). Ha sido necesario hacer uso de ensayos de envejecimiento acelerados para construir modelos cinéticos que describan los cambios en el comportamiento del material y emplear estos modelos para predecir la durabilidad empleando un criterio convencional de tiempo de vida. El tiempo de vida tiene que comprobarse experimentalmente, de hecho, los modelos empíricos son bastante

cuestionables en este dominio, porque se han empleado en extrapolaciones para las que no son adecuados.

En un caso ideal, un estudio de envejecimiento implicaría las siguientes etapas:

- a) identificación del mecanismo de envejecimiento mediante observaciones analíticas y físicas;
- b) modelizado cinético basado en un esquema mecanístico establecido con anterioridad;
- c) predicción de las propiedades de uso a partir del estado estructural empleando la física de polímeros.

Adicionalmente, entre los polímeros, los termoestables son especialmente difíciles de estudiar por varias razones: complejidad estructural, falta de herramientas rigurosas para investigar la estructura macromolecular, falta de teorías físicas para interpretar el cambio de propiedades frente a cambios estructurales (por ej. fragilización) Sin embargo, a pesar de todas estas dificultades, la importancia práctica de la durabilidad en materiales compuestos o en aplicaciones adhesivas ha dado lugar a la aparición de abundantes trabajos de investigación en este campo durante las últimas décadas. La mayoría de los estudios se ocupan de dos casos principalmente:

- 1.- envejecimiento por humedad en medios líquidos o en atmósferas húmedas
- 2.- envejecimiento térmico a altas temperaturas: temperaturas de procesado y de uso (partes de motor, aislantes eléctricos).

Las propiedades de los materiales compuestos están fuertemente influidas por el tipo de adhesión entre el refuerzo y la matriz [83, 84]. Por lo cual debe conocerse dicha interfase lo más perfectamente posible, pues en muchos casos el fallo se produce en la interfase debido a la acción química o a la plastificación cuando las impurezas (generalmente agua) penetran en la interfase [1,4, 83, 84] y segundo porque las propiedades de los materiales compuestos dependen fuertemente de la capacidad de la interfase para transferir tensiones de la matriz al refuerzo [1]. Para poder hacer predicciones de la vida útil del material en medios calientes

y/o húmedos a partir de procesos de envejecimiento acelerados, se requiere un buen entendimiento del proceso de degradación del material.

En el caso de los materiales compuestos de matriz epoxi, los mecanismos de envejecimiento se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo está relacionado con las interacciones a escala molecular entre el agua y la red epoxi, el fenómeno de plastificación de la red macromolecular durante la difusión del agua pertenece a esta categoría. Además del proceso reversible de plastificación, se puede producir la hidrólisis de la red epoxi, provocando pérdidas irreversibles en las propiedades mecánicas. El segundo grupo de cambios hidrotérmicos provoca daños a escala macroscópica del material, como son la deslaminación y la rotura de enlaces refuerzo-matriz.

En muchos artículos se trata de conseguir datos suficiente como para poder predecir la reducción de propiedades mecánicas en materiales compuestos en entornos húmedos artificiales, pero se obtienen resultados diferentes dependiendo de las aproximaciones empleadas tanto en la estructura de la matriz como en el tratamiento de la fibra.

Debido a las diferencias químicas y estructurales, las propiedades mecánicas del material compuesto cambian de manera importante [4, 84]. Para investigar el efecto de los distintos tratamientos superficiales en las interfases de los materiales compuestos, las técnicas de caracterización más ampliamente utilizadas son los ensayos mecánicos como los de “pull-out” y fragmentación [85, 86]. Sin embargo, todos estos estudios corresponden a ensayos destructivos. Durante los últimos 5-10 años, las técnicas de microsonda de barrido entre las que se encuentra la microscopía de fuerza atómica (AFM) han adquirido gran importancia para el estudio de interfases en materiales compuestos. La principal desventaja que presentan es la gran dificultad a la hora de realizar la preparación de la muestra. Por otra parte, en estos últimos años también se han empleado técnicas de fluorescencia para el estudio de las interfases en materiales compuestos [77, 87, 88]. Debido a la gran variedad de sondas y marcadores fluorescentes, sensibles a distintos efectos (polaridad, rigidez, viscosidad, ...), el empleo de sondas y marcadores fluorescentes se presenta como una buena alternativa para el estudio y seguimiento “in situ” de procesos de degradación en materiales compuestos. Las principales ventajas de esta técnica es que es altamente sensible, no destructiva y puede proporcionar información a escala local.

Como ya se ha mencionado en apartados anteriores una de las formas de estudiar la interfase en los materiales compuestos es a partir del estudio de los agentes de acoplamiento que forman parte de la región de unión refuerzo/matriz. Puesto que los silanos juegan un papel determinante en los materiales compuestos, se han hecho muchos esfuerzos por entender su comportamiento frente a los fenómenos de degradación más frecuentes como por ejemplo la hidrólisis. A continuación, se expone de manera resumida la investigación llevada a cabo en este campo.

2.3.1.- El papel de los agentes de acoplamiento silano en la degradación de interfases en materiales compuestos.

La composición química de la superficie silícica de un refuerzo, difiere bastante de la de los óxidos inorgánicos puros. Incluso en las formulaciones más resistentes al agua tienen un cierto porcentaje de óxidos alcalinos. Estos óxidos son higroscópicos, así que la adsorción de agua en el vidrio se caracteriza por la hidratación de estas microheterogeneidades.

Tanto en el caso del vidrio como en refuerzos minerales empleados en la preparación de materiales compuestos, existe al menos una monocapa de agua que está presente. Incluso aunque el material compuesto se preparase como un vidrio perfectamente seco, el agua podría penetrar en la interfase por difusión a través del polímero. Cualquier tipo de imperfección o microgrieta en materiales compuestos formada, por ejemplo, por tensiones residuales debidas a los diferentes coeficientes de expansión térmica permitiría una entrada más rápida del agua a la interfase.

Pluddemann [4], a partir de los experimentos de Gutfreund y Weber y de Vanderbilt, concluyó que no se puede excluir el agua de la interfase entre una resina y un refuerzo mineral silícico y que el efecto del agua variará con la naturaleza de la superficie mineral. Los agentes de acoplamiento, por tanto, no excluyen el agua de la intercara, pero, en cierto modo, su función es mantener la adhesión en presencia de agua. La movilidad química de los agentes de acoplamiento anclados a la superficie de vidrio a través de enlaces hidrolizables, parece ser beneficiosa para las propiedades del material compuesto. Cualquier

mecanismo que se proponga debería explicar cómo pueden obtenerse materiales compuestos resistentes al agua mediante la existencia de enlaces hidrolizables en la interfase.

Andrews y col. [89], estudiaron la permanencia de enlaces epoxi-vidrio en agua a 80 °C, con y sin agente de acoplamiento silano. Los grupos silanoles de los agentes de acoplamiento pueden formar enlaces siloxánicos con la sílice o las superficies de vidrio. Estos enlaces se hidrolizan cuando están un tiempo prolongado expuestos al agua, pero se pueden volver a formar si se secan. Así, se ha demostrado la naturaleza reversible de los enlaces siloxánicos pero no existe evidencia directa de que se den condiciones de verdadero equilibrio químico en las interfases.

REFERENCIAS

- [1] H. Ishida, J.L. Koenig, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 18, 128 (1978).
- [2] B. Z. Jang; *Advanced Polymer Composites*, ASM International, (1994).
- [3] B. Ellis. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; Glasgow, Blackie, (1993).
- [4] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York (1982).
- [5] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Capítulos 2 y 5, Marcell Decker, (2002).
- [6] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, L. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 8, 1357 (1970).
- [7] A. López-Quintela, P. Prendes, M. Pazos-Pellín, M. Paz, S. Paz-Abuín, *Macromolecules*, 31, 4770 (1998).
- [8] S. Li, E. Vuorima, H. Lemmetyinen, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1474 (2001).
- [9] P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca (1953).
- [10] W. H. Stockmayer (1943); W.H. Stockmayer; *Journal of Chemical Physics*, 11, 45, (1943); W.H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, 12, 125 (1944).
- [11] J. Mijovic, S. Andjelic, *Polymer*, 37, 1295 (1996).
- [12] N. Poisson; G. Lachenal; H. Sautereau, *Vibrational Spectroscopy*, 12, 237 (1996).
- [13] J. Mijović, S. Andjelić, *Macromolecules*, 28, 2787 (1995).
- [14] G.J. Sewell, N.C. Billingham, K.A. Kozileski, G.A. George, *Polymer*, 41, 2113 (2000).
- [15] V.L. Zvetkov, *Polymer*, 42, 6687 (2001).
- [16] M-K. Um, I. M. Daniel, B-S. Hwang, *Composites Science and Technology*, 62, 29 (2002).
- [17] H. J. Flammersheim, *Thermochimica Acta*, 310, 153 (1998).
- [18] D. Roşu, C. N. Caşcaval, F. Mustăţă, C.Ciobanu, *Thermo. Acta.*, 383,119 (2002).
- [19] S-G Hong, C-S. Wu, *Thermochimica Acta*, 316, 167 (1998).
- [20] S. Paz-Abuín, M. Pazos-Pellín, M. Paz-Pazos, A. López-Quintela, *Polymer*, 38, 3795 (1997).
- [21] K. Hakala, R. Vatanparast, S. Li, C. Peinado, P. Bosch, F. Catalina and H. Lemmetyinen, *Macromolecules*, 33, 5954 (2000).
- [22] G. Wisanrakkit, J. K. Guillam, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 2885 (1990).

- [23] C. Jordan, J. Galy , J. P. Pascault, *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 859 (1992).
- [24] J. P. Pascault, R. J. J. Williams, *Journal of Polymer Science. B. Polymer Physics*, 28, 85 (1990).
- [25] L. E. Nielsen, *Journal of Macromolecular Science. Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C3, 69 (1969).
- [26] H. E. Adabbo, R. J. J. Williams, *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 1327 (1982).
- [27] J.B. Enns and J.K. Gillham, *Journal Applied Polymer Science*, 28, 2567 (1983).
- [28] G. Lachenal, A. Pierre, N. Poisson, *Micron*, 27, 329 (1996).
- [29] F. Mikes, J. González-Benito, J. Baselga, *Polymer*, enviado.
- [30] O. Okay, D. Kaya, Ö. Peckan, *Polymer*, 40, 6179 (1999).
- [31] Ö. Peckan, Y. Yilmaz, O. Oay, *Polymer*, 38,7,1693 (1997).
- [32] W.F. Jager, A. Lungu, D.Y. Chen, D. C. Neckers, *Macromolecules*, 30, 780 (1997).
- [33] J. González-Benito, I. Esteban, *Polymer*, enviado.
- [34] C.C. Ricardi, F. Fraga, J. Dupuy, R.J.J. Williams, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2319 (2001).
- [35] P. Bajaj, N. K. Jha, R. Ananda Kumar, *Journal of Applied Polymer Science*, 40, 203 (1990).
- [36] S. Sorour, M. R. Kamal, *Thermochimica Acta*, 14, 41 (1976).
- [37] L. Nuñez, F. Fraga, L. Fraga, A. Castro, *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 635 (1997).
- [38] S. Li, R. Vatanparast, E. Vuorimaa, H. Lemmetyinen, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 2213 (2000).
- [39] W. Noll, *Chemistry and Technology of silicones*, Academic Press, New York, (1968).
- [40] (a) J.Gonzalez-Benito. Modificación superficial de fibras de vidrio. Microestructura, propiedades y degradación. Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, (1999);
(b) E.P. Plueddemann, *silane coupling agents*, Plenum Press, New York p.119 (1982).
- [41] H. Ishida, J.L. Koenig, *Journal of Polymer Science. Polymer Physics*, 18, 1931 (1980).
- [42] C-H. Chiang, J.L. Koenig, *Journal of Colloid and Interface Science*, 83, 361 (1981).
- [43] K. Hoh, H. Ishida, J.L. Koenig, *Composite Interfaces*, 9, 151 (1988).
- [44] H. Ishida, *Polymer Composites*, 5, 101 (1984).
- [45] J.E. Ritter, J.R. Fox, D.I. Hutko, T.J. Lardner, *Journal of Materials Science*, 33, 4581 (1998).

- [46] A.T. DiBenedetto; *Materials Science and Engineering A*, A302, 74, (2001).
- [47] F. R. Jones, *Key Engineering Materials*, Vols 116-117, pp. 41-60, (1996).
- [48] (a) D Wang, F. R. Jones, P. Denison, *Journal of Materials Science*, 27, 36 (1992);
(b) D. Wang, F. R. Jones, *Journal Materials Science*, 28, 2481 (1993).
- [49] H. Hamada, N. Ikuta, N. Nishida, Z. Maekawa, *Composites*, 25, 512 (1994).
- [50] J. Viña, M.A. Castrillo, A. Argüelles, I. Viña, *Journal of Materials Science Letters* 17, 1711 (1998).
- [51] P. Zink, M.F. Pays, R. Rezakhanlou, J.F. Gerard, *Journal of Materials Science*, 34, 2121 (1999).
- [52] U. Gaur, C.T. Chou, B. Miller, *Composites*, 25, 609 (1994).
- [53] J. González-Benito, *Journal of Colloid and Interface Science*, pruebas de imprenta (2003).
- [54] G. Van Assche, B. Van Mele, *Polymer* 43, 4605 (2002).
- [55] J. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry. An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules*, Cambridge University Press, (1985).
- [56] J. R. Lakowicz, in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Chap. 7, Kluwer Academic/Plenum Pub., New York. (1999).
- [57] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *An introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Symmetry and Spectroscopy*, Dover, (1989).
- [58] E. Lippert, *Z. Naturforsch*, 10, 541 (1955).
- [59] P. Suppan, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A. Chemistry*, 50, 293 (1990).
- [60] D. A. Hoffmann, J. E. Anderson, C. W. Frank, *Journal of Materials. Chemistry*, 5, 13 (1995).
- [61] J. González-Benito, A. J. Aznar, J. Baselga, *Journal of Fluorescence*, 11, 307 (2001).
- [62] D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga and J. González-Benito, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2003), aceptado.
- [63] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry in organized and constrained media*, Ramamurthy Ed., p.46-47, VCH, New York, (1991).
- [64] J. F. Rabeck, *Progress in Photochemistry and Photophysics*, Vol VI, CRC press, (1987).
- [65] J. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, John Wiley, New York, (1970).

- [66] J. March, *Advanced Organic Chemistry. Reactions, mechanisms and Structure*. John Wiley and Sons, New York, (1985).
- [67] S. A. Ezzell, C. H. E. Hoyle, D. Creed, CH.L. McCormick, *Macromolecules*, 25, 1887, (1992.)
- [68] J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *Journal of Luminiscence*, 72-74, 451 (1997).
- [69] W. Rettig, *Angewandte Chemie International Edition*, 25, 971 (1986).
- [70] A. A. Ayuk, W. Rettig, E. Lippert, *Berichte Bunsengesellschaft. Physical Chemistry*. 85, 553 (1981).
- [71] J.C. Song, C. S. P. Sung, *Macromolecules*, 26, 4818 (1993).
- [72] R. O. Loufty, *Macromolecules*, 14, 270 (1981).
- [73] K. F. Lin, F.W. Wang, *Polymer*, 35, 687 (1994).
- [74] W. F. Jager, A. Lungu, D.Y. Chen, D.C. Neckers, *Macromolecules*, 30, 780 (1997).
- [75] Z. Jeffrey Wang, J.C. Song, R. Bao, D.C. Neckers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34, 325 (1996)
- [76] B. Strehmel, V. Strehmel, M. Younes, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 1367 (1999).
- [77] J. L. Lenhart, J. H. van Zante, J. P. Dunkers, C. G. Zimba, C. A. James, S. K. Pollak, R. S. Parnas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 75 (2000).
- [78] J. L. Lenhart, J. H. van Zanten, J. P. Dunkers, R. S. Parnas, *Macromolecules*, 34, 2225 (2001).
- [79] J. González-Benito, J. Bravo, F. Mikes, J. Baselga, *Polymer*, 44, 653 (2003).
- [80] F. Mikes, F. González-Benito, B. Serrano, J. Bravo and J. Baselga, *Polymer*, 43, 4331 (2002).
- [81] J.S. Royal, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 25, 1705 (1992).
- [82] C. Q. Jason and J. M. Torkelson, *Polymer*, 44, 423 (2003).
- [83] P. Walker, *J. Adhesion Sci. Technol*, 4, 279 (1991).
- [84] K. L. Mittal, *Silanes and Other Coupling Agents*, JSP, Utrech, (1992).
- [85] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, *Composites Science and Technology* 59, 2329 (1999).
- [86] A.T. DiBenedetto, *Composites Science and Technology*, 42, 103 (1991).

- [87] J. González-Benito, J. Baselga, A.J. Aznar, *Journal of Materials Processing and Technology*, 92-93, 129 (1999).
- [88] J.W. Yu, C.S.P. Sung, *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 1769 (1997).
- [89] (a) E.H. Andrews, H. Pingsheng, C. Vlachos, *Processing R. Society of London A*, 381, 345 (1982); (b) E. P. Pluddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York Capítulo 5, (1982).

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL.

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL.

3.1.- TÉCNICAS Y MÉTODOS.

3.1.1.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica muy potente tanto para el análisis cualitativo como para el cuantitativo. En los últimos años, la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, se ha convertido en una técnica imprescindible en el análisis de materiales. Las principales ventajas que ofrece frente a las técnicas dispersivas de análisis infrarrojo son su resolución, pues modula la intensidad del haz a cada frecuencia, y su rapidez de respuesta [1-3]. Estas características la hacen especialmente adecuada para el seguimiento de reacciones, permitiendo realizar estudios cinéticos [4-6] y procesos de difusión, como por ejemplo absorción de agua [7-9].

En este trabajo la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se ha empleado para caracterizar la superficie de las fibras tratadas con distintos silanos y estudiar la cinética de procesos de curado en materiales compuestos. La identificación y cuantificación de la presencia de polisiloxano anclado en la superficie de las microfibras se realizó en un espectrofotómetro FTIR de Perkin Elmer modelo Spectrum GX. Las condiciones espectrales se fijaron en 10 barridos entre 400 y 4000 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . Para trabajar por transmisión en la región del infrarrojo medio, las muestras se dispersaron en bromuro



potásico en una proporción del 1 % en peso y se molieron de manera homogénea en un mortero de ágata. Posteriormente se prensaron a vacío aplicando una presión de unos 100 bares, obteniéndose así pastillas de 10 mm de diámetro. El espectro final es el resultado del cociente del espectro respecto al blanco, que se obtuvo a partir de pastillas preparadas únicamente con bromuro potásico (KBr).

El seguimiento de los procesos de curado se realizó en el rango cercano (FT-NIR), pues para el sistema estudiado hay menos bandas y están más separadas que en el rango del infrarrojo medio. Las condiciones espectrales fijadas en este caso fueron 3 barridos entre 4000 y 7500 cm^{-1} , con una resolución entre 4 y 8 cm^{-1} . Estas condiciones son adecuadas para obtener una buena relación señal/ruido. La muestra se colocó entre dos vidrios de microscopio separados por un espaciador de teflón de 0,34 mm de espesor y troquelado en el centro, quedando una cavidad circular en la que se deposita la muestra.

Como blanco se empleó el espectro de los dos vidrios en ausencia de muestra. Todo el sistema se introdujo en un horno SPECAC con un control de temperatura de ± 1 °C. El horno tiene una cavidad cilíndrica cuya base se destina a la muestra. Ésta se coloca entre dos aros de acero que actúan como soporte y favorecen la termostatación de todo el sistema. El conjunto se sujeta gracias a un cilindro roscado y hueco, que encaja perfectamente en la cavidad cilíndrica. Este diseño del horno permite seguir fácilmente el proceso de curado tomando espectros de la mezcla de reacción en función del tiempo. La secuencia de espectros en función del tiempo se realizó con un programa hecho en nuestro laboratorio.

3.1.2.- Espectroscopía UV-visible (UV-Vis).

En general, la radiación UV-visible puede interaccionar con la materia de tres formas cualitativamente distintas:

- Mediante procesos físicos. Los procesos involucrados más importantes son la reflexión, la refracción y la difusión.
- Dando lugar a procesos fotofísicos. Las moléculas emplean la energía absorbida en promover tránsitos entre distintos niveles electrónicos. Cuando captan luz se conoce como absorción y cuando la emiten se denomina emisión.

- Cambios fotoquímicos. La naturaleza química cambia mediante la ruptura y formación de enlaces químicos. Esto es posible cuando la energía de la radiación es del mismo orden de magnitud que la energía implicada en las reacciones químicas.

Cuando la radiación procede de la región del espectro conocida como ultravioleta cercano-visible (UV-visible), es decir la comprendida entre 190 y 780 nm de longitud de onda, los tránsitos tienen lugar entre niveles electrónicos y vienen acompañados de transiciones vibracionales y rotacionales. Por ello, el espectro de una muestra poliatómica, está formado por la envolvente de todas las líneas correspondientes a estas transiciones.

Todos los grupos de átomos capaces de presentar bandas de absorción en la zona UV-visible reciben el nombre de cromóforos. Por extensión, las moléculas que contienen estos grupos también suelen denominarse cromóforos. El entorno en el que se encuentran las moléculas también influye en las bandas obtenidas, debido a pequeños cambios energéticos en sus niveles electrónicos (ecuaciones 2.29 y 2.32).

Cada muestra tiene un espectro característico propio, que varía dependiendo del estado físico de la muestra (sólido, líquido o gas), así como por el entorno en que se encuentre, de forma que si se encuentra en disolución su espectro puede cambiar mucho con el disolvente empleado.

Ley de Lambert-Beer

Entre los factores que intervienen en la interacción de la luz con la materia, los más relevantes son: la longitud de onda de la radiación incidente, y, el número y tipo de moléculas que se encuentra el haz en su recorrido. La proporción de luz absorbida por molécula, a una determinada longitud de onda, varía con la naturaleza de la sustancia. Por otra parte debemos tener en cuenta que al aumentar el número de moléculas que el haz se encuentra a su paso aumenta la cantidad de luz absorbida.

Lambert demostró en 1729 que la fracción de luz transmitida (I/I_0) decae exponencialmente con el espesor de la muestra medida, mientras que Beer en 1852 comprobó que cuando la

sustancia está en disolución también es preciso tener en cuenta la concentración en que se encuentran las moléculas. Los efectos sobre la variación de la intensidad transmitida en función del espesor de la muestra **b** y de la molaridad del cromóforo **c**, están unificados en la ley de Lambert-Beer [3, 10, 11]:

$$A = \epsilon b c \quad (3.1)$$

donde **A** es la absorbancia de una sustancia en disolución respecto del disolvente y, se define como $\log I_0/I$ y ϵ es el coeficiente de absorción molar, específico para cada sistema muestra-disolvente, que depende de la longitud de onda, **b** es el paso óptico y **c** la concentración de la muestra. Las unidades más frecuentes son **c** en molaridad, **b** en cm y ϵ en $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

Cuando en una disolución hay más de un cromóforo capaz de absorber a la misma longitud de onda, la absorbancia total obtenida es igual a la suma de la absorbancia debida a cada uno de los cromóforos, siempre que no interaccionen entre ellos.

En muestras traslúcidas u opacas, donde la mayor parte del haz luminoso incidente no es transmitida sino reflejada, no es posible el empleo de técnicas basadas en la transmisión, sino en la reflexión. Se define un nuevo un nuevo parámetro denominado reflectancia como la intensidad de luz reflejada por la muestra con relación a la intensidad de luz incidente. Según la teoría de Kubelka-Munk [12, 13] empleada para el estudio de la absorción de radiación en muestras opacas o traslúcidas:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = \kappa / S \quad (3.2)$$

donde **F(R_∞)** es la función de reflectancia, **R_∞** es la reflectancia absoluta de la capa, **S** es el coeficiente de dispersión (“*scattering*”), y κ es el coeficiente de absorción molar. Cuando la reflectancia de la muestra se mide frente a un blanco, el coeficiente de absorción, κ , se puede remplazar por $2.303\epsilon[M]$, donde ϵ es el coeficiente de absorción molar ($\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), y, **M** es la concentración en mol/l. Por tanto, si **S** permanece constante la función de

reflectancia relativa, $f(R') = F(R)_{\text{muestra}}/F(R)_{\text{blanco}}$, será una función lineal con respecto a la concentración de la muestra a analizar. S viene determinado por el tamaño y forma de la partícula y el grado de empaquetamiento de la muestra, de manera que estos pueden ser factores determinantes para un análisis correcto. Aunque existen teorías más rigurosas que relacionan reflectancia y concentración del analito, la de Kubelka-Munk [12] es lo suficientemente simple y útil para hacer análisis cuantitativos en sólidos. La teoría de Kubelka-Munk es en reflectancia como la ley de Lambert-Beer en el caso de espectroscopía de transmisión. En este trabajo se empleará la reflectancia difusa para determinar la concentración de marcador anclado sobre sustratos silícicos.

3.1.3.- Espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario.

Las medidas de fluorescencia se pueden clasificar en dos grandes grupos: fluorescencia en testado estacionario y resueltas en tiempo. Las primeras medidas son las más ampliamente utilizadas, y se obtienen al iluminar la muestra con un haz de luz continua y registrar la intensidad en función del número de onda del haz incidente.

Los espectros de fluorescencia generalmente se presentan como espectros de emisión. Un espectro de emisión de fluorescencia es una representación de la intensidad de fluorescencia frente a la longitud de onda (nanómetros) o al número de ondas (cm^{-1}) medido a una longitud de onda de excitación constante. Por otra parte un espectro de excitación es la dependencia de la intensidad de emisión, medido a una longitud de onda constante, con respecto a la longitud de onda de excitación.

En general, un fluorímetro consta de las siguientes partes:

- una fuente de excitación;
- monocromadores de excitación y de emisión que permiten seleccionar ambas longitudes de onda (excitación y emisión respectivamente);
- tubos fotomultiplicadores, que detectan la señal de fluorescencia;
- sistema de adquisición de datos y análisis (ordenador).

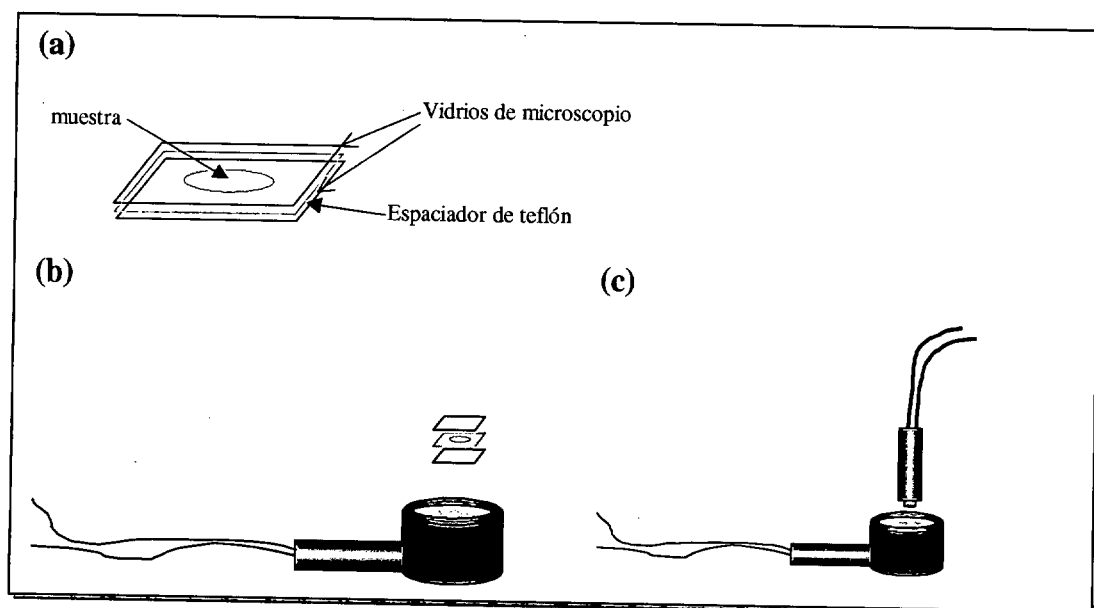
En este trabajo se han empleado dos espectrofluorímetros distintos: i) un espectrofluorímetro Edinburgh FS-900, que se empleó fundamentalmente para el seguimiento de curados y para el estudio de transiciones térmicas en materiales compuestos y, ii) un espectrofluorímetro de Perkin-Elmer, LS-50B en los estudios de degradación hidrolítica de los recubrimientos poliorganosiloxánicos,

En el primer caso, las condiciones de medida empleadas para el seguimiento de curados fueron: apertura de rendija de 2,3 y 3,6 nm, (rendijas de excitación y emisión respectivamente), velocidad de barrido de 120 nm/min. La adquisición de la respuesta fluorescente en un espectro se hizo cada nanometro, siendo el tiempo de adquisición en cada punto de 0,1 s. El seguimiento de la reacción se hizo mediante el empleo de un mazo de fibras ópticas, que permite tanto excitar como recoger la emisión de la muestra a las distintas longitudes de onda. El montaje experimental es muy similar al empleado en el seguimiento de curados por FTIR. El control de la temperatura se consiguió con el mismo horno (SPECAC). La disposición de la muestra en la cavidad cilíndrica para el seguimiento del curado por fluorescencia es la misma que se empleó para el seguimiento del curado por FT-NIR, con la salvedad de que en este caso se coloca un mazo de fibras ópticas en el interior del horno tal y como indica el esquema 3.1.(c).

En el esquema 3.1 se ilustra la colocación de la muestra en la cavidad circular que deja el espaciador de teflón troquelado entre los dos vidrios de microscopio (esquema 3.1 (a)); la disposición del sistema dentro de la cavidad cilíndrica del horno empleado (esquema 3.1 (b)); y, la colocación del mazo de fibras ópticas en un experimento de fluorescencia de estado estacionario (esquema 3.1. (c)).

En el estudio de transiciones térmicas en materiales compuestos las condiciones de medida empleadas fueron diferentes, siendo la apertura de rendija de 0,45 y 4,5 nm, (rendijas de excitación y emisión respectivamente), la velocidad de barrido de 120 nm/min, la adquisición de datos cada nanometro del espectro, y el tiempo de adquisición en cada punto de 0,2 s. El montaje experimental para la consecución de estas medidas es similar al descrito para el seguimiento de curados por fluorescencia, empleándose también el mismo

controlador de temperatura (SPECAC) y, haciendo uso de la fibra óptica para excitar y recoger la emisión de fluorescencia de la muestra en función de la temperatura.

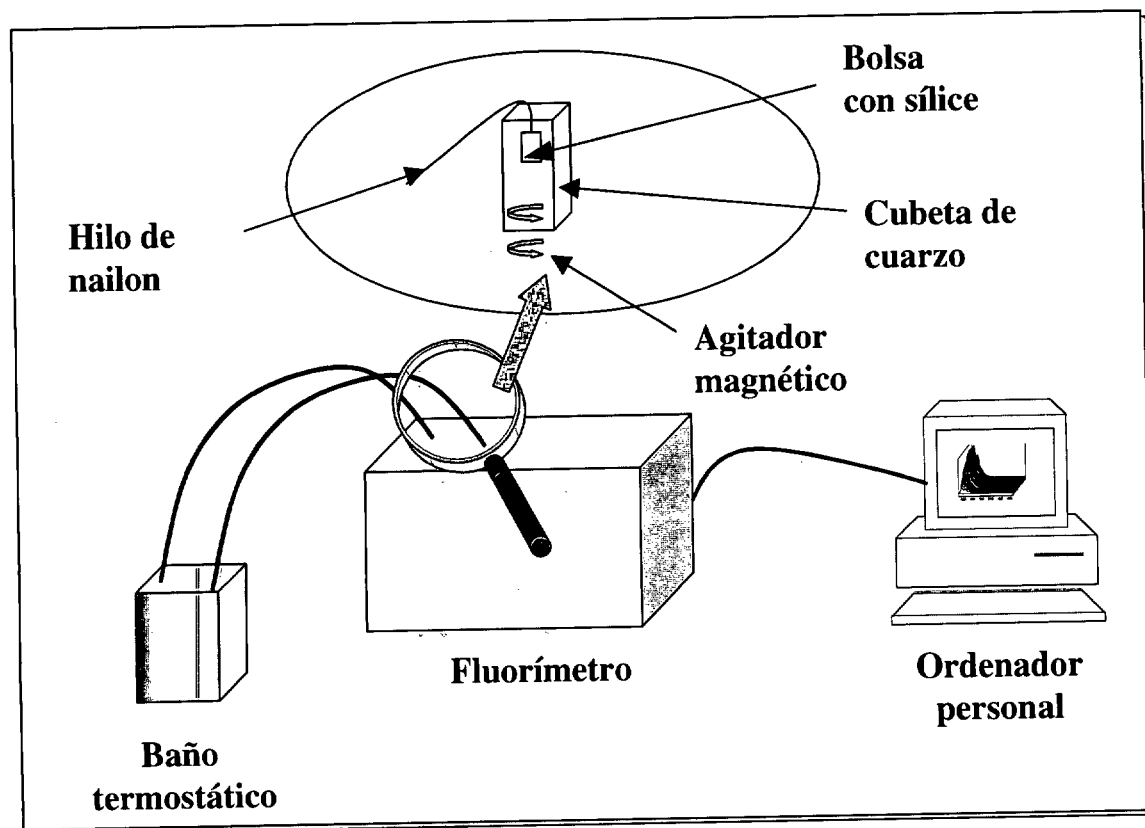


Esquema 3. 1. (a) Colocación de la muestra entre los dos vidrios. (b) Disposición de la muestra en el controlador de temperatura para realizar las medidas FT-IR y fluorescencia; (c) Colocación de la fibra óptica para la realización de los espectros por fluorescencia en estado estacionario.

El seguimiento de la degradación hidrolítica de los distintos recubrimientos siloxánicos se realizó introduciendo una bolsa pequeña de papel poroso que contenía sílice silanizada y marcada con pirensulfonamida, en una cubeta de cuarzo. La bolsa se sujetó con hilo de nailon en la parte superior de la cubeta para permitir el paso del haz de luz. La termostatación de la disolución se llevó a cabo en todo momento por recirculación de agua en un baño termostático. Asimismo, la homogeneización de la disolución se consiguió por agitación continua dentro de la cubeta con un agitador magnético mediante un dispositivo desarrollado en nuestro laboratorio.

En estas condiciones, la degradación hidrolítica de los recubrimientos se monitorizó midiendo la fluorescencia de la disolución en función del tiempo. Los espectros en función del tiempo se recogieron automáticamente, mediante el empleo de un programa realizado en nuestro laboratorio en un fluorímetro Perkin Elmer LS-B50. Las condiciones espectrales de medida fueron: una longitud de onda de excitación de 340 nm; las rendijas de excitación y de emisión se fijaron en 5 nm y la velocidad de barrido en 120 nm/min. El espectro de

emisión se barrió entre 360-650 nm, siendo el intervalo de adquisición de puntos en un mismo espectro de 0,5 nm. La degradación de los recubrimientos se siguió a distintos pH (4, 7 y 10) y a distintas temperaturas (10, 20, 30, 40 y 50 °C).



Esquema 3. 2.-Montaje experimental empleado en el seguimiento de la degradación hidrolítica de recubrimientos poliorganosiloxánicos en función del tiempo de inmersión en medios acuosos.

3.1.4.-Otras técnicas de análisis.

3.1.4.1.- Técnicas termoanalíticas.

Las técnicas de análisis térmico son aquellas que nos permiten medir una propiedad física o mecánica de la muestra en función de la temperatura. En el caso de los polímeros, las técnicas más ampliamente utilizadas son el análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La técnica de DSC es una técnica adecuada para cuantificar la energía implicada en una transición térmica. En DSC se mide, directamente, el flujo de calor que tiene lugar en la muestra (M) y la referencia (R), de forma independiente. Ambas células, están equipadas con un sensor, para medir su temperatura, y una resistencia de calentamiento, independientes para cada una. Estas resistencias mantienen ambas células a la temperatura programada en función del tiempo, $T_p(t)$. Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_R y T_M), se miden y se comparan, continuamente, con el valor programado $T_p(t)$. El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento, por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura del programa, así:

$$E_M = W_M (T_M - T_p) \quad (3.3)$$

$$E_R = W_R (T_R - T_p) \quad (3.4)$$

donde E_M y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias a la muestra y la referencia, y W_M y W_R son constantes del sistema; y $\Delta E = E_M - E_R$, es la energía requerida para mantener las células a la temperatura programada. Esta es la cantidad que se representa en un termograma como una función de T_p , T_M o T_R , es decir, en un termograma se representa el flujo de calor, ΔE , frente a la temperatura, T_p .

Mientras que no ocurra ninguna transición, la diferencia entre la temperatura de la muestra y la referencia, será constante, siendo éste un valor que es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra. Por tanto, en la curva de DSC, aparecerá una línea recta. Cuando tiene lugar un proceso con intercambio de calor en la muestra (endotérmico o exotérmico) se suministra diferente energía al pocillo adecuado con el fin de conservar la misma temperatura en la muestra y la referencia. El balance energético en cada momento proporciona una medida directa de la energía asociada a dicha transición. Así, por ejemplo,

en el caso de una T_g , que es una transición de segundo orden, se produce un cambio en la capacidad calorífica del polímero cuando pasa de un estado vítreo a un estado reblandecido. En la traza de DSC, este cambio en la capacidad calorífica se traduce en un salto. Normalmente la T_g se define en el punto medio del salto.

- Análisis termogravimétrico (TGA o ATG).

La termogravimetría o análisis termogravimétrico es una técnica en la cual se mide la variación del peso de una muestra en función de la temperatura, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento. En la traza termogravimétrica se representa el peso de la muestra frente a la temperatura o al tiempo. En un aparato de análisis termogravimétrico, el componente fundamental es el sistema de medida de pérdida de peso de la muestra, la termobalanza.

La termogravimetría diferencial (DTG) es una forma de expresar los resultados de la termogravimetría (TG) mediante la primera derivada de la curva en función de la temperatura o del tiempo. La curva DTG, representa por tanto la variación de peso frente al tiempo/temperatura.

- Análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA).

En esta técnica se analiza la respuesta del material cuando se le aplica una tensión oscilante, generalmente de tipo sinusoidal. Cuando se aplica una tensión a un sólido perfectamente elástico, la deformación, se produce en fase con la tensión.

El módulo de Young dinámico E^* , viene dado por el cociente entre la amplitud de la tensión y la de la deformación. Cuando se produce algún movimiento molecular interno que se produce en el mismo rango de frecuencias que la tensión aplicada, el material responde de una forma viscoelástica y la respuesta de la deformación se retrasa con respecto a la tensión. En estas circunstancias es conveniente definir una componente completamente elástica y otra completamente viscosa de la deformación. El componente de almacenamiento del módulo de Young dinámico E' es el cociente entre la amplitud del componente de tensión

en fase y la amplitud de la deformación. En el componente de pérdidas, E'' , es el cociente entre el componente de la tensión que no está en fase y la amplitud de la deformación. La relación entre el módulo de Young E^* con las otras componentes que se acaban de definir vendría dada por: $E^* = E' + i \cdot E''$. Se define la tangente de pérdidas (tangente $\delta = E''/E'$) como la relación entre la pérdida de energía (disipada en forma de calor) por ciclo y la energía almacenada, y, por tanto recuperada por ciclo.

3.1.4.2.-Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica es similar a la de luz visible, pero empleando un haz de electrones en lugar de un haz de luz. La menor longitud de onda de aquellos hace que el poder de resolución del microscopio electrónico sea mucho mayor que el del óptico. Básicamente un microscopio electrónico consta de las siguientes partes:

1. Cañón de electrones.
2. Soporte para la muestra.
3. Lentes condensadoras.
4. Sistema de detección.
5. Sistema de registro.

Todo el instrumento se encuentra dentro de una cámara a un vacío de unos 10^{-5} Torr.

Cuando un haz de electrones con una energía comprendida entre 1 y 50 keV se hace incidir sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones, una serie de fenómenos se pueden producir como consecuencia de esta interacción materia-radiación. De entre todos ellos, nos vamos a centrar en los electrones primarios o retrodispersados, los secundarios y los rayos X. Los primeros, son consecuencia de las interacciones de dispersión elástica materia-radiación, proporcionan fundamentalmente información topográfica y composicional de la muestra. Debido a la dependencia cuadrática de la intensidad de la imagen con el número atómico del elemento, los electrones retrodispersados son especialmente adecuados para estudiar diferencias composicionales en una muestra. La principal desventaja se encuentra

cuando en la muestra hay elementos con números atómicos muy próximos en el sistema periódico, así como para elementos ligeros ($Z < 4$).

Por otra parte, los electrones secundarios junto con los Rayos X son algunos de los fenómenos que se producen como consecuencia de las interacciones de tipo inelástico de la materia con la radiación. En general, se consideran electrones secundarios aquellos cuya energía es inferior a 50 eV, y los electrones primarios son aquellos cuya energía es superior a esta. Los electrones secundarios son muy abundantes en una muestra y son los que se utilizan más comúnmente para generar la imagen en el microscopio (proporcionan información topográfica). Los electrones secundarios también dependen del número atómico de la muestra, pero esta dependencia no es cuadrática, lo cual hace que sean menos sensibles a diferencias composicionales en la muestra.

La emisión de rayos X corresponde a la energía emitida por una muestra cuando un electrón pasa de un nivel a otro de una capa más interna, la diferencia de energía se emite en forma de radiación. Esta radiación es característica de cada elemento. Por ello, es frecuente que los equipos de microscopía electrónica de barrido estén dotados de una microsonda de rayos X que permite hacer análisis cuali- y cuantitativos de manera simultánea con el microscopio de barrido electrónico.

3.2.- MATERIALES.

3.2.1.- Sílice.

En este trabajo se han utilizado partículas de sílice, SMF2, suministrada por Tolsa S.A. (Madrid) con un contenido de SiO_2 de aproximadamente un 95% en peso y una superficie específica de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. La composición de las partículas de sílice en porcentaje en peso (% w/w) es la siguiente: 90 de SiO_2 ; 1,19 de Al_2O_3 ; 1,57 de MgO ; 0,43 de Fe_2O_3 ; 0,07 de CaO ; 0,49 de K_2O ; 0,07 de Na_2O y una pérdida por calcinación de P.C.6,50. [19, 20].

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

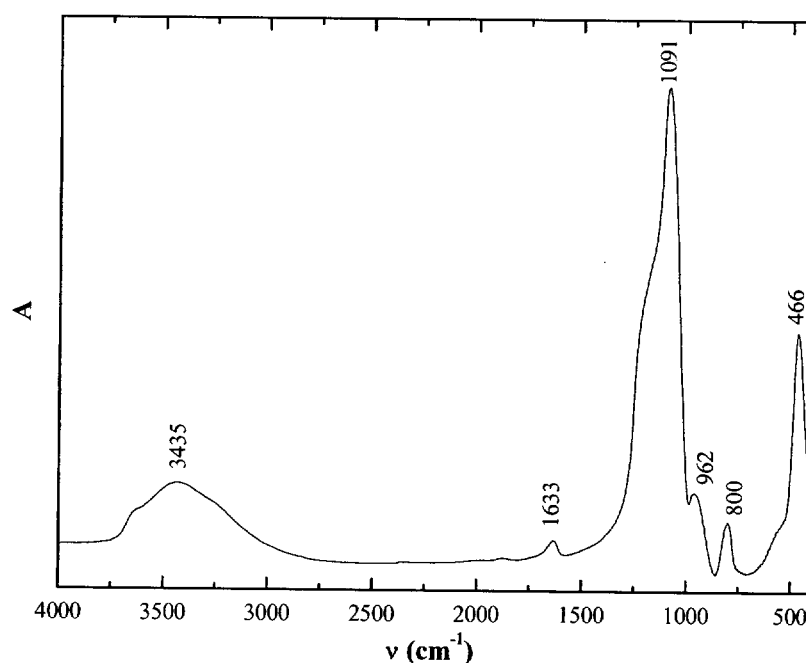


Figura 3.1.- Espectro FTIR de la sílice SMF2.

En el espectro FTIR de la sílice empleada (figura 3.1) se observa la existencia de tensiones OH que aparecen como una banda ancha entre $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, y las flexiones OH que aparecen a 1630 cm^{-1} . A unos 1100 cm^{-1} se encuentra la banda de tensión de enlaces Si-O-Si y las flexiones de los enlaces silanoles SiOH alrededor de 760 cm^{-1} . A lo largo de este capítulo se tratarán con mas detalle las bandas debidas a silanos y sílices modificadas superficialmente [21, 22].

Análisis termogravimétrico.

En la figura 3.2 se muestra el termograma de la sílice empleada. En ella se observan dos pérdidas de masa importantes que se han atribuido a pérdida de agua. La primera entre $30\text{ y }110\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a una pérdida del 4.8% , y está relacionada con la pérdida de agua fisisorbida en la superficie; mientras que la segunda, entre $350\text{ y }700\text{ }^{\circ}\text{C}$ es asignada a la pérdida por deshidroxilación de los silanoles de la sílice [21] le corresponde una pérdida del 2.5% , que representa algo más de 3 grupos OH por nm^2 de superficie.

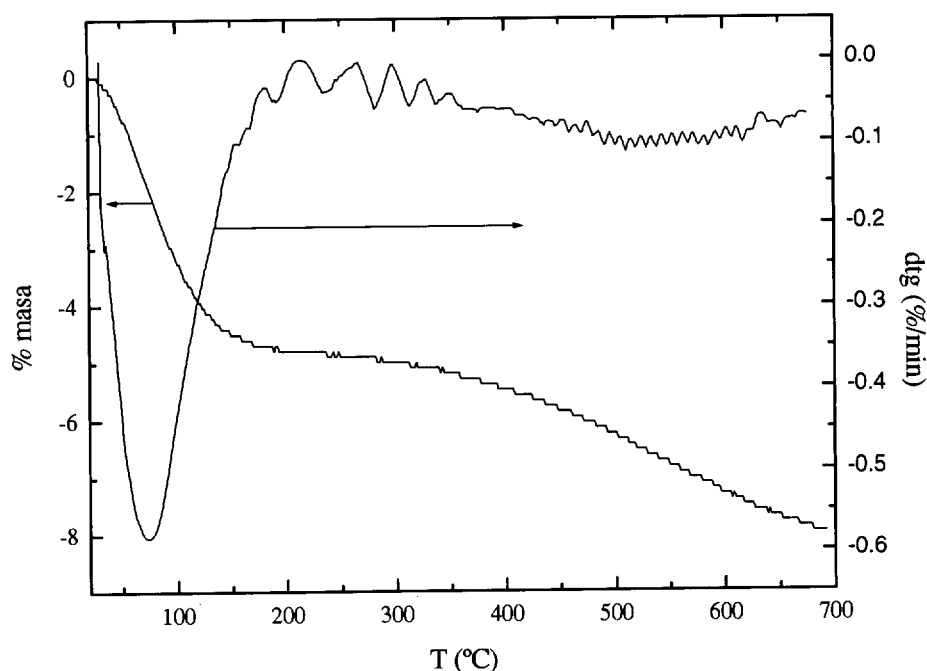


Figura 3.2.-Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTGA) de la sílice.

Microscopía electrónica de barrido.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran dos micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. En el primer caso se muestra una imagen a 1500 aumentos de la sílice empleada en este trabajo, en ella se puede observar la morfología en forma de fibras de la misma, así como la formación de agregados de distintos tamaños. En la figura 3.4 obtenida a mayores aumentos, 6500, se puede apreciar la topografía de aspecto fibroso de la sílice, que está de acuerdo con lo encontrado para silicatos de este tipo [19, 20, 22].

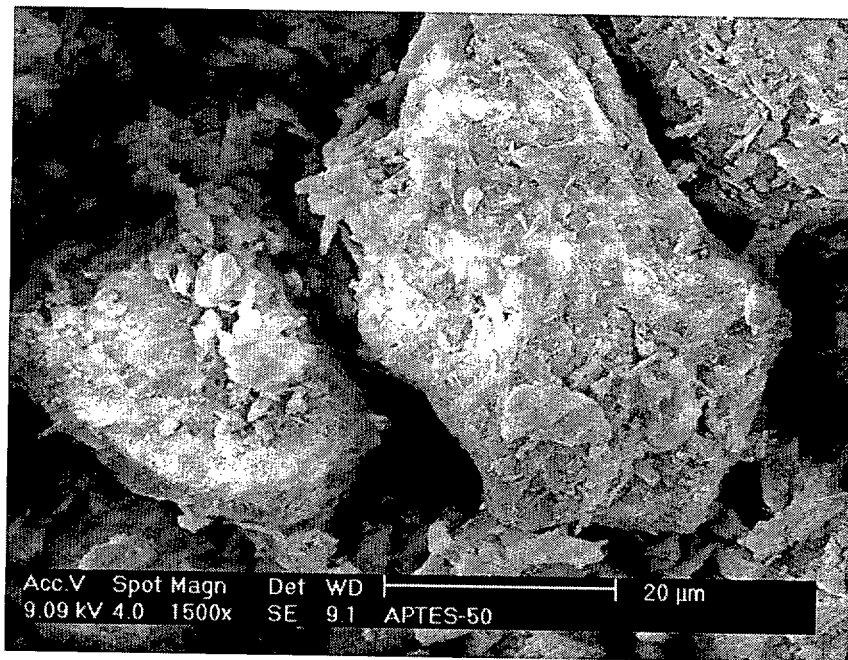


Figura 3.3.- Imagen obtenida mediante SEM de la sílice SMF2 a 1500 aumentos.

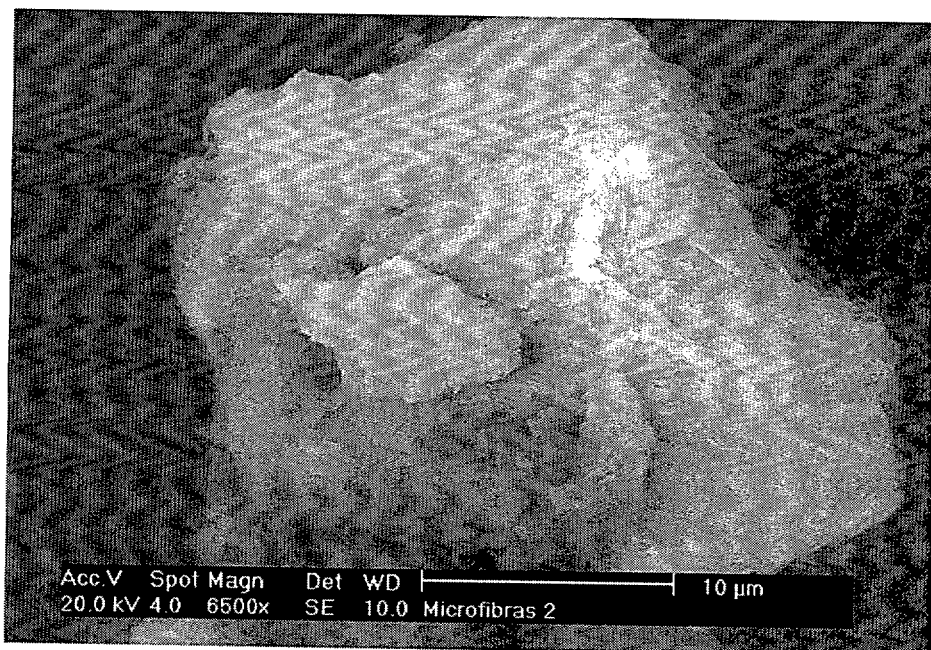
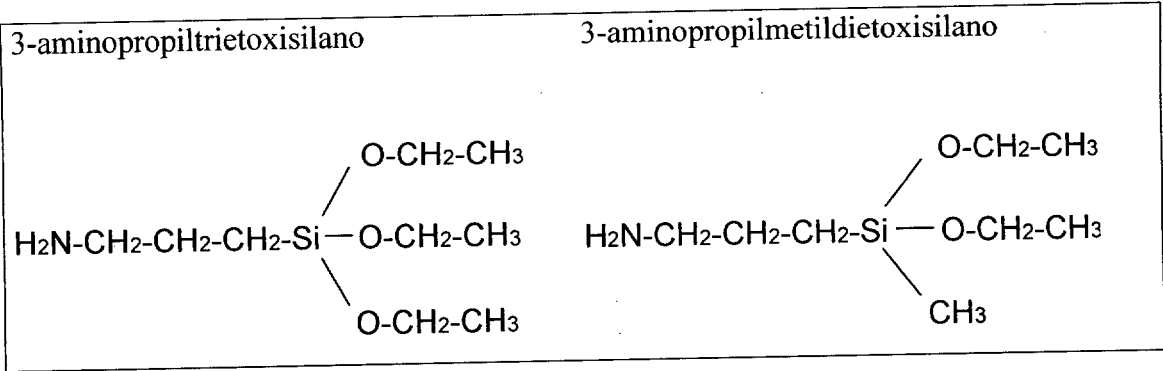


Figura 3. 4.- Imagen obtenida mediante SEM de la sílice SMF2 a 6500 aumentos.

3.2.2.- Agentes de acoplamiento.

Como agentes de acoplamiento se han empleado dos aminosilanos suministrados por Fluka Chemica, sin purificación previa, cuya fórmula química aparece en el esquema 3.3. Sus características (suministradas por el fabricante) son las que se recogen en la tabla 3.1.



Esquema 3. 3.-Fórmula química de los aminosilanos empleados.

Tabla 3. 1.- Propiedades físicas de los agentes de acoplamiento empleados.

Propiedades	3-aminopropiltriethoxisilano	3-aminopropilmetildietoxisilano
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	221,37	191,34
Densidad (g cm ⁻³)	0,951	0,916
Punto de ebullición (°C)	120 (30mm Hg)	85 (8 mm Hg)
Pureza (%)	98,5	97

Tabla 3. 2.- Tabla de asignación de bandas en el infrarrojo de los aminosilanos [22, 25].

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
7099	Tensión -OH (sobretono)
6485 y 6535	Banda de combinación tensión simétrica y antisimétrica de -NH ₂ y -NH.
4932	Banda de combinación tensión + flexión del grupo -NH ₂ .
3400	ν (O-H)
3400-3300	ν _{as} (N-H)
2970-2960	ν _{as} (C-H) (CH ₃)
2930-2920	ν _{as} (C-H) (CH ₂)
1600	δ (N-H)
1450	δ (CH ₂)
1440	δ (CH ₃)
1410	δ (Si-CH ₂)
1380	δ (CH ₃)
1260	ν (Si-C)
1160	ρ (CH ₃)
1100	ν _{as} (Si-OSi)
1100	ν _{as} (Si-OC)
1000	ν _s (Si-OSi)
950	δ (Si - OH)

En las figuras 3.5. (a) y (b) se muestran los espectros FTIR de los compuestos puros 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) y 3-aminopropilmetildietoxisilano (APDES) tanto en la región del infrarrojo cercano, figura (a), como en el medio, figura (b). En ella se han marcado las bandas más relevantes y su asignación se recopila en la tabla 3.2.

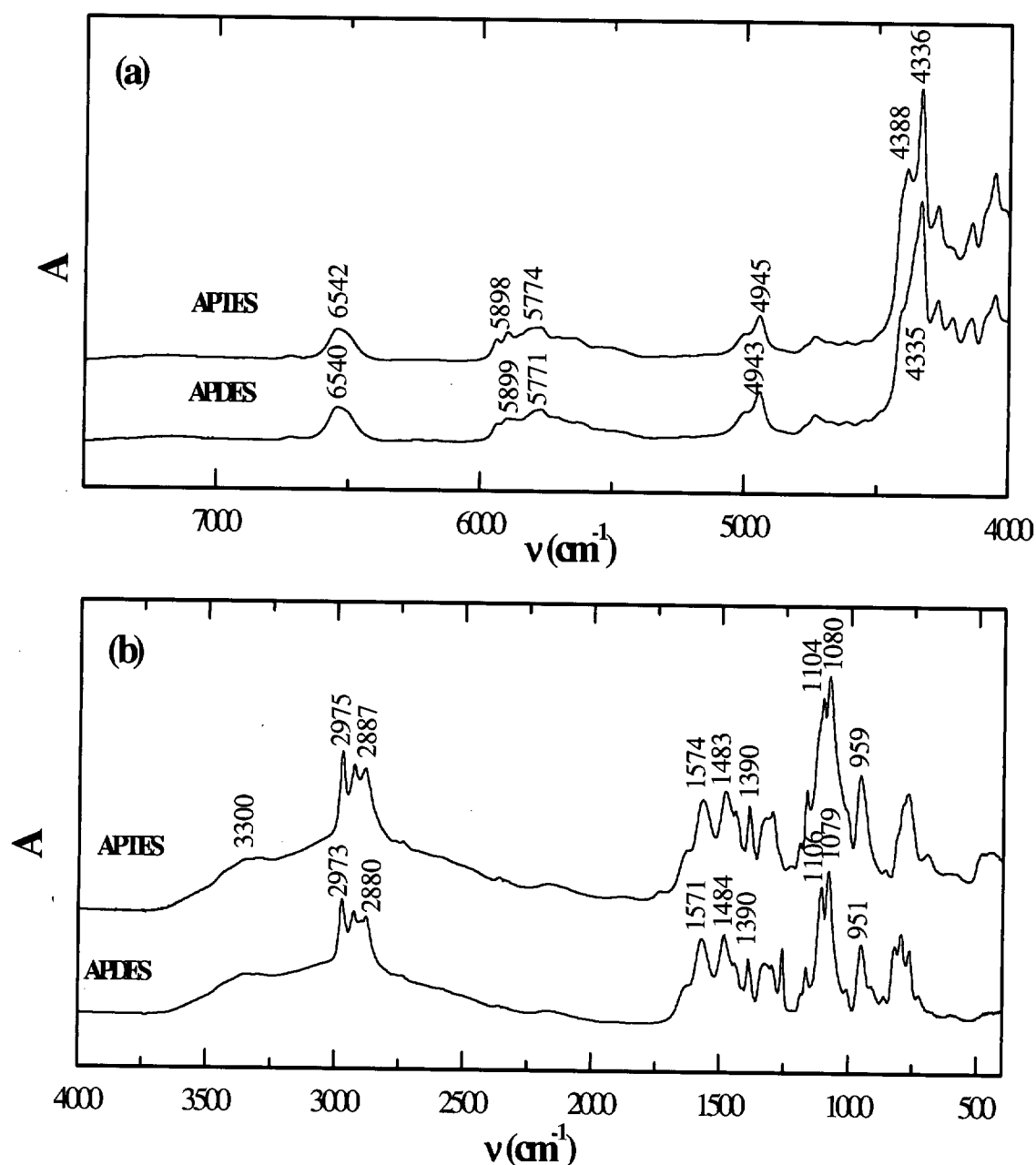
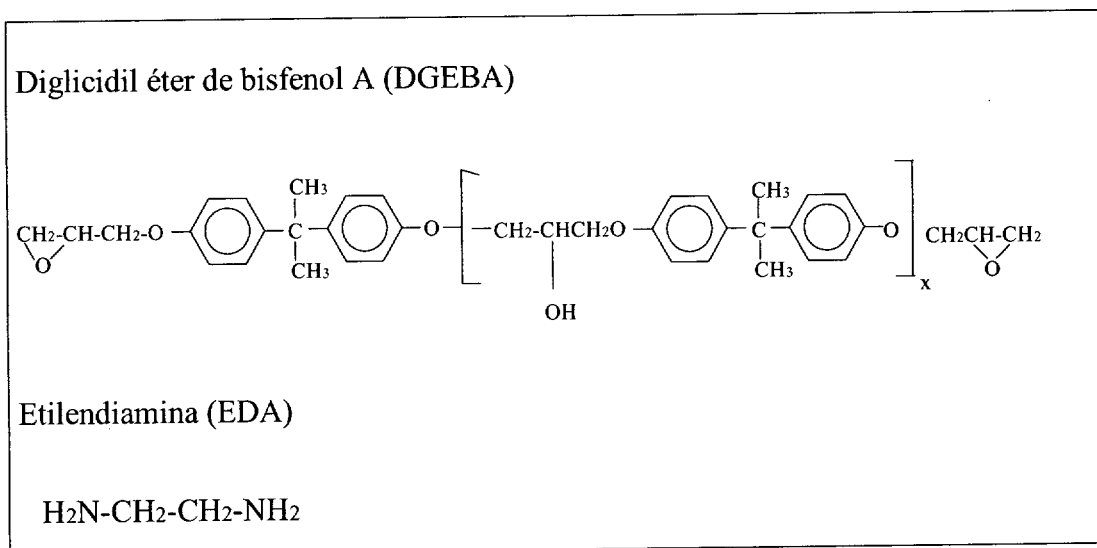


Figura 3.5.-Espectros FTIR del 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) y 3-aminopropilmetildietoxisilano (APDES) en el rango: (a) cercano y (b) medio.

3.2.3.- Sistema polimérico.

El sistema polimérico elegido está constituido por el producto de reacción del diglicidil éter de bisfenol A y etilendiamina, ambos suministrados por Sigma-Aldrich y, cuyas fórmulas se representan en el esquema 3.4.



Esquema 3. 4.- Fórmulas químicas de los componentes del sistema polimérico.

Tabla 3. 3.- Propiedades generales de los monómeros del sistema polimérico.

Propiedades	DGEBA	EDA
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_n = 348$ ($x = 0.03$)	60,12
Densidad (g cm^{-3})	1,168	0,899
Pureza (%)	99	99
T_g	-12 °C	---

Espectroscopía infrarroja

En la figura 3.6 puede observarse el espectro infrarrojo de la resina: (a) en el cercano y (b) en el medio. En este trabajo se ha empleado la banda del anillo oxiránico en el cercano, centrada a 4530 cm^{-1} para el seguimiento de curados. En el rango medio la banda de absorción de este mismo grupo ocurre a 917 cm^{-1} .

Tabla 3. 4.- Asignación de bandas por FTIR para el DGEBA [25, 26].

Banda (cm^{-1})	Asignación
7099	$\nu(\text{O-H})$ primer sobretono
5988	Tensión (primer sobretono) del grupo oxirano
5889	Tensión (primer sobretono) $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_2$
5244	Tensión del grupo OH debida a la humedad
4623	Banda de combinación CH del anillo aromático
4530	Banda de combinación ($\nu + \delta$) del anillo oxirano (característica del grupo epoxi)
4055	$\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$
3100-3080	$\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$
2970-2960	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})(\text{CH}_3)$
2930-2920	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})(\text{CH}_2)$
1600	$\nu(\text{C-C}_{\text{ar}})$
1580	$\nu(\text{C-C}_{\text{ar}})$
1250-950	$\delta_{\text{ip}}(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$. Varias bandas de intensidad variable
917	Anillo oxiránico
900-650	$\delta_{\text{oop}}(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$. Varias bandas de intensidad variable

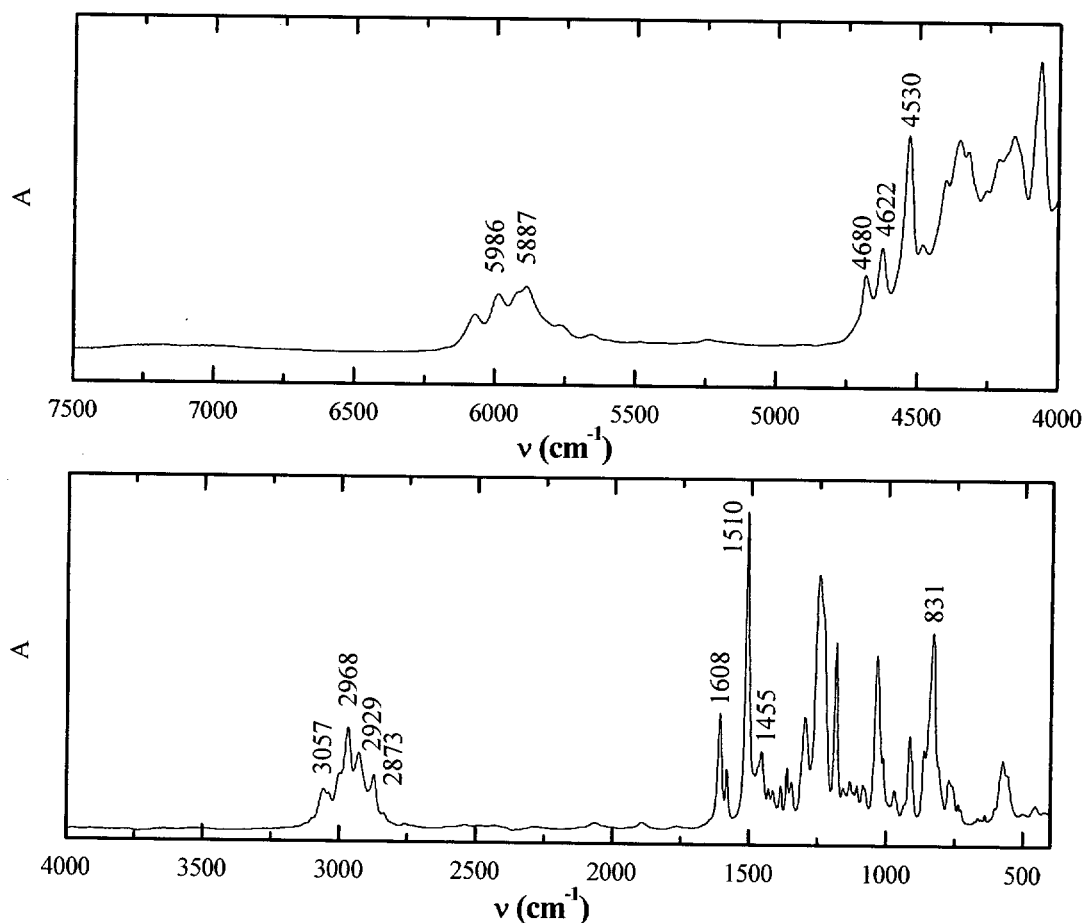


Figura 3. 6.- Espectros FTIR del DGEBA en infrarrojo en el rango: (a) cercano y (b) medio.

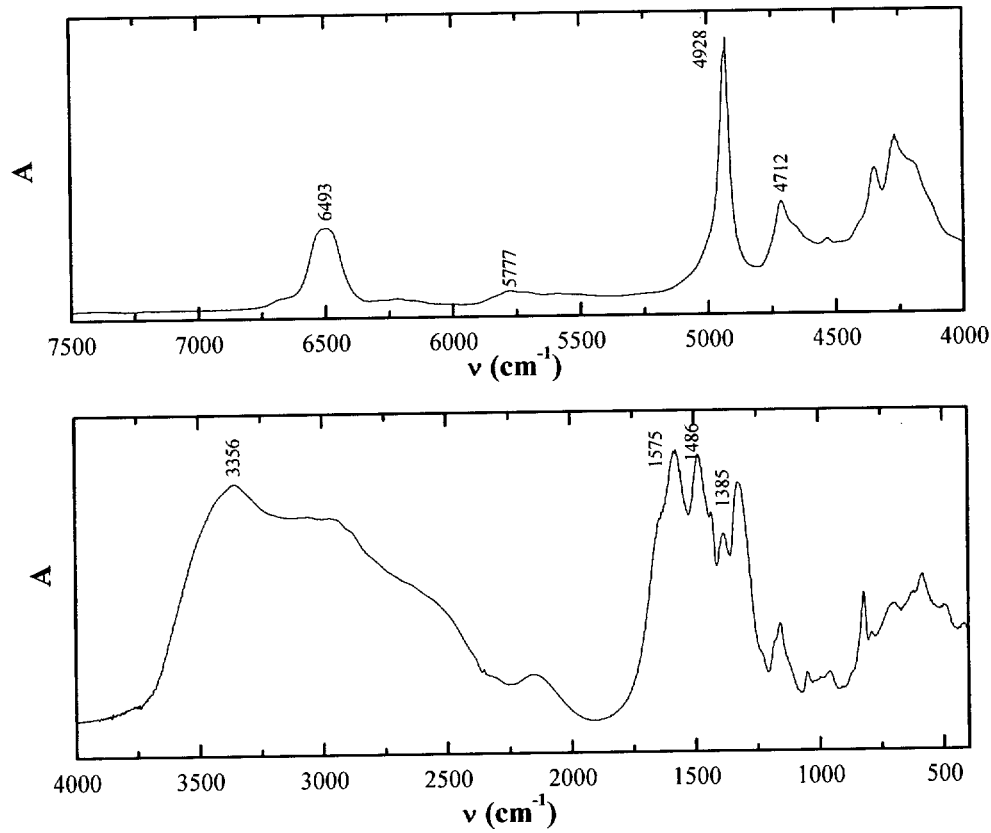


Figura 3. 7.- Espectros FTIR de la etilendiamina en infrarrojo: (a) cercano y (b) medio (tabla 3.2.).

Absorción y fluorescencia.

Con objeto de estudiar la compatibilidad fotofísica de los marcadores fluorescentes empleados en este trabajo con el sistema polimérico objeto de estudio, fue necesario conocer los espectros de absorción y emisión de la resina. El espectro de absorción se realizó preparando una disolución de 10^{-2} g/L de resina en cloroformo (CHCl_3). El espectro presenta dos bandas cuyos máximos están a 277 y 285 nm. El coeficiente de extinción molar de la banda a 277 nm de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. La absorción de la banda es prácticamente inapreciable a 340 nm. El espectro de emisión de la resina a la longitud de onda de excitación correspondiente a la del máximo de absorción ($\lambda_{\text{exc}} = 277 \text{ nm}$) presenta un máximo a 300 nm.

Como los marcadores fundamentalmente se van a emplear en una matriz polimérica formando parte de un material compuesto, se ha determinado la emisión de la resina en masa. Excitando a una longitud de onda de 340 nm se observa un espectro de emisión ancho

sin estructura vibracional y con intensidad muy baja. La banda está centrada a unos 400 nm y su intensidad depende de la longitud de onda de excitación por lo que se ha asignado a una emisión raman de la resina [26]. Con concentraciones de marcador en la resina del orden de 10^{-5} M, la contribución de esta banda es inferior al 2% de la intensidad debida al marcador por lo que esta emisión no se ha encontrado relevante.

3.2.4.- Marcadores fluorescentes.

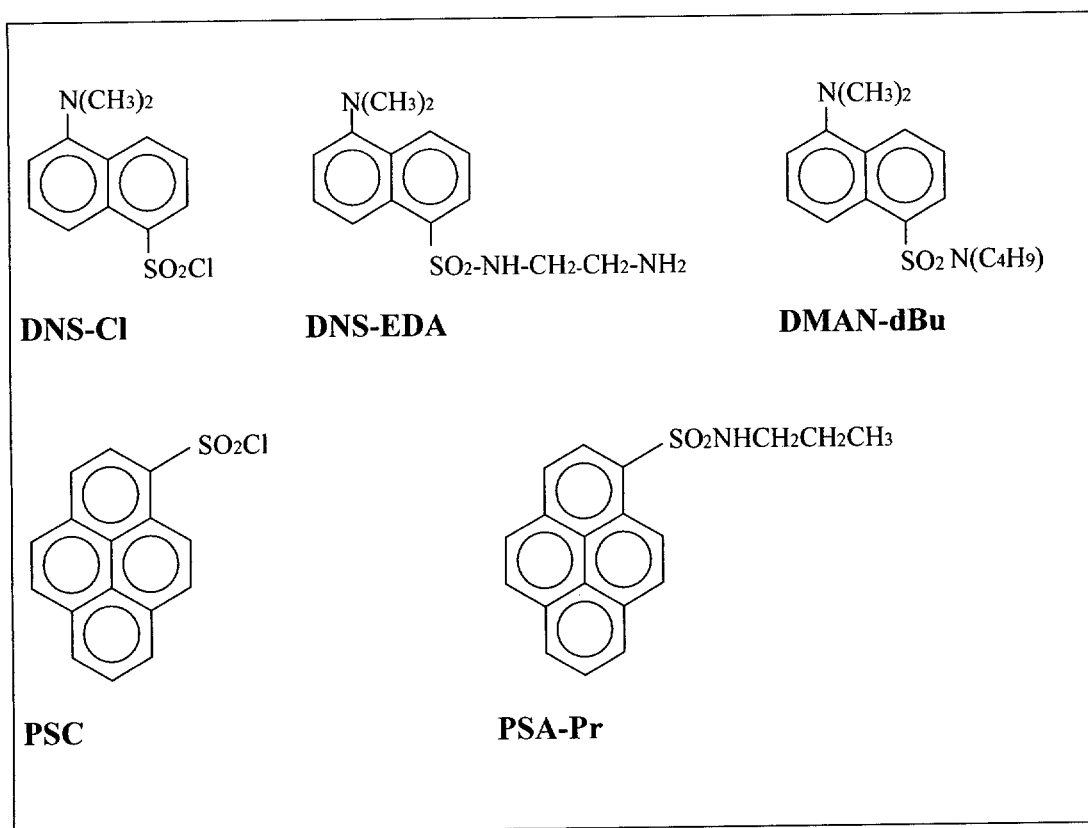
Los marcadores empleados en este trabajo fueron el cloruro de 5-dimetilamino-1-naftalenosulfonilo (DNS-Cl), el cloruro de 1-pirenosulfonilo (PSC) y el N-(2-aminoetil)-5-dimetilamino-1-naftalensulfonamida (DNS-EDA). Los dos cloruros de ácido son comerciales y fueron suministrados por Lancaster y Molecular Probes respectivamente. Ambos son cristalinos y solubles en dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo (AcN). No pueden emplearse con dimetilsulfóxido (DMSO) porque reaccionan con él. Los cloruros de ácido reaccionan con las aminas primarias rápidamente para dar la correspondiente sulfonamida [27].

El marcador DNS-EDA, junto con otras dos sondas: N-(Di-n-butil)-5-dimetilamino-1-naftalensulfonamida (DNS-dBu), y la N-propil-1-pirenosulfonamida (PSA-Pr), fueron sintetizados y caracterizados en nuestro laboratorio [28, 29]. Las características más relevantes de las sondas y los marcadores empleados se recogen en la tabla 3.5.

Tabla 3. 5.-Características de las sondas y marcadores fluorescentes.

Sonda	DNS-Cl[#]	PSC-Cl[#]	DNS-EDA^[28]	DNS-dBu[*]	PSA-Pr[*]
Pureza	98	99	99	99	99
M _w (g/mol)	269,75	300,76	293,39	362,54	323,02
ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	4600	27000	4400 (338 nm)	5200	22000 (270 nm)
	4300 (DMF)		(MeOH)	(340nm)	30000 (280 nm)
Máx. abs (nm)	335 (MeOH)	351 (MeOH)		340 (AcN)	280 (AcN)
Máx. em. (nm)	515 (MeOH)	380,4			
		(MeOH)			

[#] suministrados por el fabricante; ^{*} sintetizadas y caracterizadas en nuestro laboratorio [28, 29].

Esquema 3. 5.- Sondas y marcadores fluorescentes.**3.2.5.- Disolventes.**

Todos los disolventes empleados fueron de calidad HPLC o superior y se emplearon sin purificación posterior, excepto el tolueno que se secó con tamiz molecular de tamaño de poro 4 Å. Antes de utilizar los disolventes se realizaron espectros de absorción y fluorescencia para comprobar que no interfieren con las bandas de los cromóforos. Los disolventes no presentan fluorescencia, en ocasiones aparece alrededor de 400 nm una banda raman del agua de intensidad despreciable comparada con la de los cromóforos utilizados en este trabajo.

Tabla 3. 6.- Propiedades físicas de los disolventes empleados [30].

<i>Disolvente</i>	<i>M (g/mol)</i>	<i>p.eb. (°C)</i>	<i>n_D (T)</i>	<i>ε</i>	<i>d(kg/m³)</i>
Decano (DEC)	142,28	174,15	1,41189 (20) 1,40967 (25)	1,989 (20)	730,12 (20) 726,35 (25)
Tolueno (TOL)	92,14	383,78	1,49693 (20) 1,49413 (25)	2,3807 (25)	866,83 (20) 862,19 (25)
1,4,-Dioxano (DIOX)	88,11	101,32	1,42241 (20) 1,42025 (25)	2,209 (25)	1033,61(20)
Acetonitrilo (AcN)	41,052	81,60	1,34411 (20) 1,34163(25)	35,94 (25)	782 (20)
Dimetilformamida (DMF)	73,094	153	1,43047 (20) 1,42817 (25)	36,71 (25)	948,73 (20) 943,87 (25)
Dimetilsulfóxido (DMSO)	78,129	189	1,47933 (20) 1,47754 (25)	46,45 (25)	1100,41 (20) 1095,37 (25)
Propanol (PrOH)	60,096	97,151	1,38556 (20) 1,3837 (25)	20,45	803,61 (20) 799,60 (25)
Tetrahidrofurano (THF)	72,107	65,965	1,40716(20) 1,40496(25)	7,58(25) 7,26(30)	889,2(20) 873,0(30)
Acetato de etilo (AcOEt)	88,106	77,11	1,37239(20) 1,36978(25)	6,053(20) 5,984(30)	900,63(20) 894,55(25)

M: peso molecular; *p.eb.*: punto de ebullición; *n_D (T)*: índice de refracción a una temperatura, *T* (°C); *ε*: constante dieléctrica; *d*: densidad (kg/m³).

3.3. - PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN.

3.3.1.- Silanización.

El proceso de silanización se llevó a cabo mediante la inmersión de 1 g de microfibras de sílice en 50 ml de una disolución acuosa de silano al 2 % (v/v) durante 15 min. Las condiciones de preparación de las disoluciones fueron siempre las mismas, ya que pueden influir en las propiedades finales del material [31]. Transcurridos los 15 min, la sílice se filtró y lavó con agua destilada. A este proceso le sigue una posterior polimerización en estufa a 110 °C durante 1 h. Finalmente se realizó una extracción en Soxhlet con tolueno

seco (4 h). El proceso de silanización termina con el secado a vacío (8 h) con calefacción suave (50 °C). Los silanos empleados como recubrimientos fueron 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), 3-aminopropil-metil-dietoxisilano (APDES) y una mezcla 1:1 de ambos denominada APTES-50.

Caracterización superficial de las microfibras de sílice.

Para identificar la presencia de poliorganosiloxanos anclados a la superficie de la sílice, se realizaron espectros de infrarrojo, fijando las condiciones espectrales de trabajo en 10 barridos entre 400 y 4000 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se molieron de manera homogénea y dispersaron en KBr en una proporción del 1 % en peso. La proporción de ambos componentes se mantuvo siempre constante en todas las pastillas. Una vez hecha esta mezcla, se pesa una cantidad fija, aproximadamente 0,1 g y se prensa a vacío aplicando una presión de unos 100 bares, obteniéndose así pastillas de unos 10 mm de diámetro y unos 0,5 mm de espesor. El espectro correspondiente al blanco se hizo con pastillas exclusivamente de KBr. Para cuantificar la cantidad de silano en la sílice a partir de la banda de absorción de los grupos CH_2 fue necesario preparar pastillas con un contenido en sílice del 5 % (w/w). En este caso los espectros se obtuvieron barriendo entre 4000 y 1200 cm^{-1} .

En la figura 3.8 se muestran los espectros FTIR de la sílice y de la sílice modificada con los tres recubrimientos que se van a estudiar en este trabajo: APTES, APTES-50 y APDES. En la figura 3.8.(a) se muestra el espectro completo en el rango del IR medio. La asignación de las bandas más importantes se recoge en la tabla 3.2. Empezando por la zona de mayor energía se encuentran las tensiones $-\text{OH}$ de los silanoles de la sílice y el agua adsorbida. Bandas que también aparecen en las sílices modificadas, con una menor absorbancia debido a la menor cantidad de agua, dada la hidrofobicidad que imparten los silanos a las superficies tratadas. La presencia del silano en una superficie silícica se identifica fácilmente en la región de altas energías debido a la presencia de dos regiones características en estos aminosilanos. En primer lugar se observa una mayor absorbancia en torno a los 3400-3300 cm^{-1} región asignada a las tensiones antisimétricas de los NH de los aminosilanos que solapa con una banda ancha debida a los silanoles no condensados y las vibraciones de tensión del agua. En segundo lugar, la presencia de grupos alquilo debido a

la existencia de bandas a 2940 y 2850 cm^{-1} (tensión antisimétrica y simétrica respectivamente de los grupos metileno; véase figura 3.8 b). Son bandas con una intensidad débil debido a la pequeña proporción en que se encuentra el silano en la sílice.

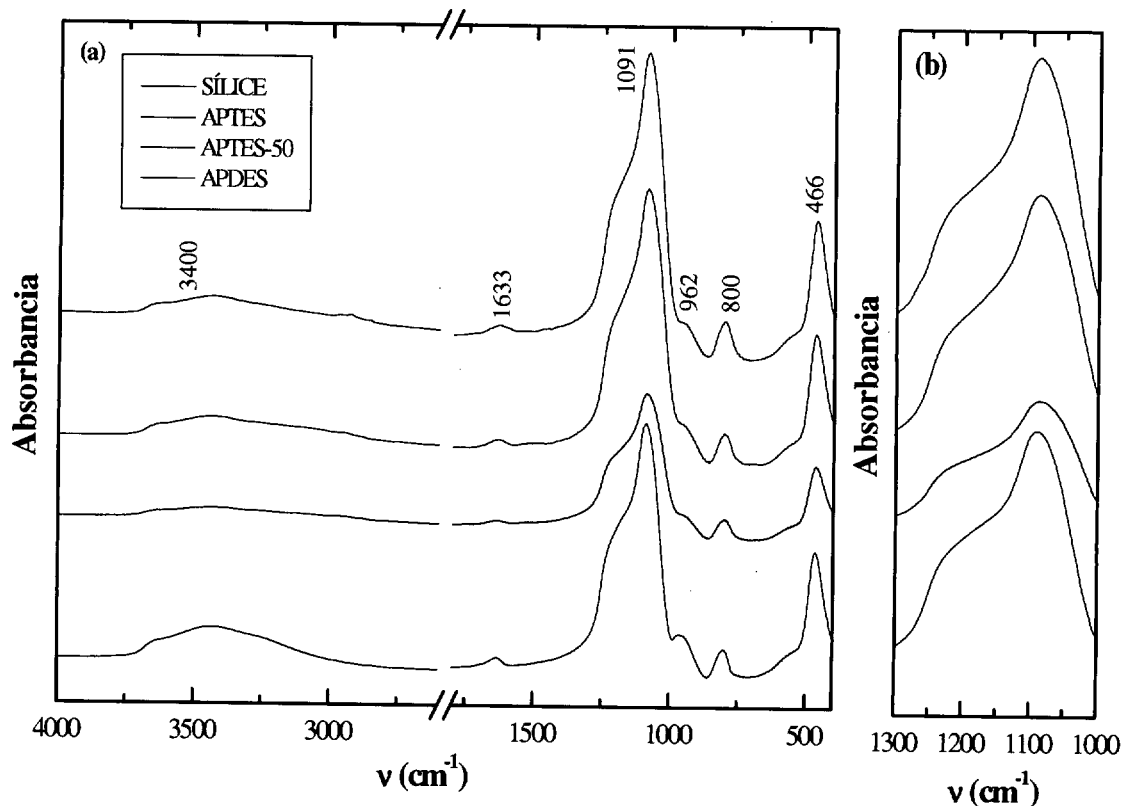


Figura 3.8.- (a) Espectros de sílice modificada con los tres recubrimientos (APTES, APDES y APTES-50) junto con el de la sílice y (b) Ampliación de la región de 1300-1000 cm^{-1} .

En esta región, se observan las bandas correspondientes a la deformación de los enlaces O-H del agua adsorbida (1620 cm^{-1}), y las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica de los enlaces Si-O-C y Si-O-Si, que se pueden observar alrededor de 1100 cm^{-1} [21, 22].

Al desplazarnos hacia menores energías destacan las bandas a 1636 cm^{-1} y una banda ancha centrada a 1100 cm^{-1} , asignadas a la deformación OH...H y a las tensiones Si-O-Si respectivamente y que se hallan presentes en todas las muestras.

Con objeto de hacer una estimación de la cantidad de silano en la sílice tratada a partir de la banda de absorción de los grupos CH_2 , se prepararon pastillas con mayor concentración de

sílice (5 % w/w). En la figura 3.9. se muestra la región de las tensiones CH alifáticas. La cantidad de silano se calculó a partir de la banda centrada a 2940cm^{-1} . Se puede observar una banda ancha entre 2750 y 4000 cm^{-1} , donde aparecen las bandas de vibración de las tensiones de los enlaces N-H, O-H y C-H. En torno a 3300 cm^{-1} , aparecen las tensiones antisimétricas de los enlaces O-H y N-H, que suelen solapar entre sí. Las tensiones antisimétrica y simétrica del metileno aparecen a 2940 y 2880 cm^{-1} respectivamente. En la figura 3.8, la banda de los metilenos aparece solapada con una más ancha y más intensa centrada en 3400 cm^{-1} asignada a una tensión antisimétrica ν_{as} (HO-H ...OSi) debida al agua fuertemente adsorbida.

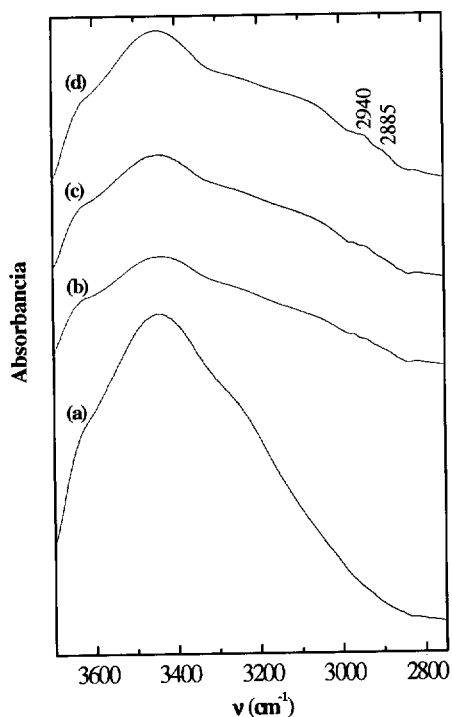


Figura 3.9.- Ampliación del espectro FTIR entre $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ para pastillas con un 5 % (w/w) en peso: (a) sílice, (b) APDES, (c) APTES-50 y (d) APTES.

Se ha calculado la cantidad de silano sobre la sílice a partir de la medida de la absorbancia por FTIR de la absorbancia de la banda a 2940 cm^{-1} correspondiente a la tensión CH del grupo CH_2 , utilizando para ello la siguiente ecuación:

$$c = A_{2940} / 3Kb \quad (3.5)$$

donde c es la concentración de silano en mol/cm^3 , A_{2940} es la absorbancia correspondiente a los modos de tensión CH de los grupos CH_2 , K es la absorptividad específica para el silano [32, 33] ($1,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$) y b el paso óptico (0,5 mm). La división por tres se realiza para tener en cuenta la contribución de tres grupos metileno por cada molécula de silano hidrolizado. En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 3.7.- Estimación de la concentración de silano en la sílice por FTIR..

Muestra	A	$10^5 c \text{ (mol/cm}^3\text{)}$	$10^6 c \text{ (mol/g)}$
APTES	0,027	1,06	5,0
APTES-50	0,015	0,59	2,7
APDES	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,33	1,5

Los resultados obtenidos están de acuerdo con lo publicado en la bibliografía [34-35]. Dichas cantidades son las que se suelen emplear en la silanización de fibra de vidrio para la mejora de la adhesión cuando formen parte del material compuesto. En el caso concreto de este trabajo, teniendo en cuenta la elevada superficie específica de la sílice empleada ($500 \text{ m}^2/\text{g}$), la capa de silano que recubre la superficie silícica es muy fina. Se ha comprobado que la formación de una capa muy gruesa de silano, no mejora, sino que empeora las propiedades del material compuesto [36]. A continuación se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de estas muestras, que nos permitirán comparar la información obtenida por FTIR.

Análisis termogravimétrico.

Se ha empleado un analizador termogravimétrico Setaram-92, pesando entre 3-5 mg de resina o 10-15 mg de microfibras de sílice, según el material ensayado se introdujeron en un crisol de cuarzo. Los barridos se realizaron en un intervalo de temperaturas comprendido entre 30-800 °C a una velocidad de 10 °C/min. Como gas de purga se utilizó nitrógeno y en la cámara de la mezcla se empleó helio.

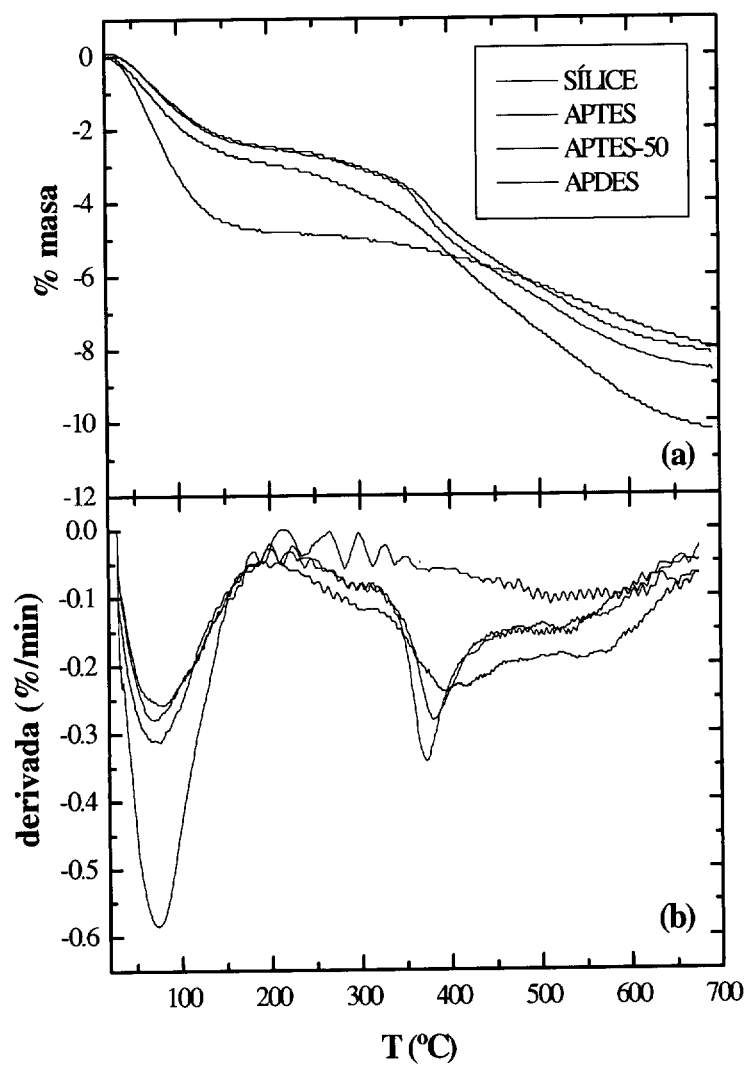


Figura 3.10.- (a) Análisis termogravimétrico; (b) Análisis termogravimétrico diferencial de la sílice y sílice silanizada con los distintos recubrimientos.

En la figura 3.10 se muestran las derivadas de los termogramas de muestras de sílice y sílice tratada superficialmente con APTES, APTES-50 y APDES. En ella se observan dos pérdidas de masa importantes: una centrada a 85 $^{\circ}\text{C}$ y otra a 380 $^{\circ}\text{C}$. La primera se ha asociado a una pérdida de agua adsorbida en la sílice. Entre los distintos tratamientos de silanización, las fibras tratadas con APTES son las que mayor cantidad de agua pierden. Cuando las sílice se recubre con los distintos silanos (APTES, APTES-50 y APDES), la cantidad de agua presente es menor, resultado que confirma la hidrofobicidad que imparten los silanos a las superficies tratadas [36, 37]. Entre los distintos tratamientos de silanización, las fibras silanizadas con APTES, son las que presentan mayor cantidad de agua, acorde con la mayor funcionalidad del silano, y por tanto mayor número de grupos hidroxilo ($-\text{OH}$).

Entre la silanización con APTES-50 o con APDES no existen diferencias significativas. La segunda pérdida de masa que aparece en la sílice se atribuye a la deshidroxilación de los silanoles superficiales. Esta pérdida de masa, en el caso de las superficies silanizadas, solapa con el final de la pérdida de masa debida a la degradación del silano que las recubre (alrededor de 350 °C).

Teniendo en cuenta la pérdida de masa asignada al silano en cada una de las muestras y la cantidad de muestra sometida al análisis termogravimétrico, se puede hacer una estimación de la cantidad de silano anclado sobre la sílice. Operando así se obtuvieron los resultados de la tabla 3.8.

Tabla 3. 8.- Estimación de la cantidad de silano por gramo de sílice.

<i>Muestra</i>	<i>m (mg)</i>	<i>Pérdida de masa (% wt)</i>	<i>m_{silano} (mg)</i>	<i>10⁴ c (mol/g) (TGA)</i>	<i>10⁶ c (mol/g) (FTIR)*</i>
APTES	10,735	3,5	0,38	1,6	5,0
APTES-50	10,66	2,6	0,28	1,3	2,7
APDES	12,58	2,5	0,31	1,3	1,5

*§ Tabla 3.7

Nota: Para estimar la cantidad de pérdida de silano en mol/g se ha considerado un peso molecular promedio para el APTES-50.

A partir de los resultados del análisis termogravimétrico se comprueba que la sílice que mayor cantidad de silano tiene es la modificada con APTES y luego le siguen APTES-50 y APDES. Con respecto al orden de magnitud, en ambos casos es del mismo orden de magnitud que lo citado en los artículos. Ying Li y col. [34, 35] también reportan una concentración de silano en fibras del orden de 10^{-4} moles/g. En nuestro caso, existen ligeras diferencias entre los resultados que proporcionan ambas técnicas (TGA y FTIR), probablemente debidas a una estimación en exceso en el análisis termogravimétrico, pues la pérdida de masa del silano solapa con la debida a la deshidroxilación de la sílice, y a una estimación en defecto en el caso del FTIR, pues está cerca del límite de detección de la técnica.

3.3.2.- Pirenación y dansilación.

El marcaje de los recubrimientos polisiloxánicos se realiza por inmersión de 0.4 g de fibra de vidrio o microfibras de sílice en una disolución 10^{-4} M de PSC en acetonitrilo (50 mL) durante 15 min. Transcurridos los 15 min, se lavan exhaustivamente con acetonitrilo para eliminar los restos no reaccionados y se secan a vacío durante 8 h calentando suavemente (50 °C). El marcaje con dansilo se realiza de forma análoga a partir de una disolución 10^{-4} M de dansilo en dimetilformamida (DMF).

El marcaje de la matriz se llevó a cabo de dos formas distintas. En el caso del pireno, se hizo por reacción de una cantidad de PSC (~ 1.5 mg) con EDA (~ 3 g) en una proporción tal que, en la mezcla del sistema polimérico (DGEBA/EDA) su concentración final fuera del orden de 10^{-4} mol/kg. Por otra parte, en el caso del dansilo, el marcaje de la matriz se realizó por reacción del DNS-EDA con la resina epoxi a 60 °C durante 6 h. [28], para llegar a la misma concentración final de marcador en el sistema polimérico.

Espectroscopía UV-visible (UV-Vis)

Esta técnica se ha empleado para: i) caracterizar fotofísicamente las sondas y marcadores empleados, y ii) caracterizar las superficies silícicas marcadas. El equipo empleado es un espectrofotómetro UV-Visible Lambda 14 de Perkin-Elmer dotado de un accesorio de esfera integradora para medir muestras sólidas por reflectancia difusa. En este caso, la línea base se obtiene a partir de una muestra de reflectancia máxima (sílice-alúmina). Las condiciones espectrales de medida, fueron una velocidad de barrido de 30 nm/min, las rendijas a 1 nm. Se barrió el espectro entre 250-400 nm, registrándolo en unidades de Kubelka – Munk.

Para confirmar la presencia de marcador fluorescente tras en las superficies silanizadas, tras la etapa de marcaje, se midió su absorción en el UV-visible. A partir de los espectros de absorción, se han estimado las concentraciones de PSA, utilizando la siguiente ecuación:

$$[\text{PSA}] (\text{mol g}^{-1}) = \frac{f(R) \cdot S}{10^3 \cdot 2,303 \cdot \epsilon \cdot \rho} \quad (3.6)$$

donde $S = 10 \text{ cm}^{-1}$, coeficiente de dispersión o “*Scattering*” (valor correspondiente a la sílice [38]); $\epsilon = 27000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, coeficiente de extinción molar (valor correspondiente al PSC) [39]; $\rho = 2.2 \text{ g cm}^{-3}$ (densidad de las fibras de vidrio). En la siguiente figura se muestra, a modo de ejemplo, uno de los espectros de pirensulfonamida obtenidos sobre los recubrimientos modificados, en concreto, para el caso APTES-50. En el espectro de la PSA sobre la superficie silanizada se observa una banda ancha centrada a unos 344 nm y otra más estrecha y de menor intensidad a 378 nm. La banda a 344 nm ya había sido asignada para PSA anclado a fibras de vidrio a la transición del estado fundamental al segundo singlete excitado [40]. La segunda, a 378 nm, se puede asignar a la transición 0-0.

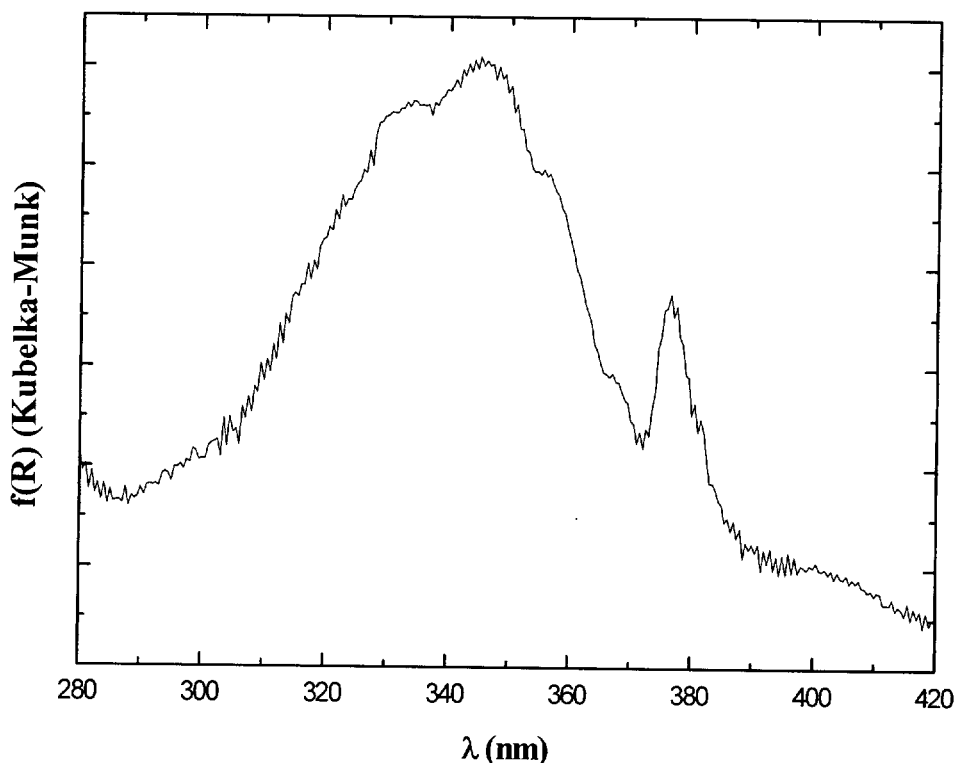


Figura 3. 11.- Espectro de absorción UV-visible de la pirensulfonamida de la superficie de sílice silanizada con APTES-50.

La estimación de la cantidad de pirensulfonamida presente en los distintos recubrimientos se hizo midiendo el valor de la función de reflectancia a $(377 \pm 0.5) \text{ nm}$. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.10. Se encontró que la concentración de PSA más alta se

obtenía con el recubrimiento con APTES, resultado que puede ser indicativo de una mayor concentración inicial de aminas, causada por el mayor entrecruzamiento que se produce con este silano.

Tabla 3. 9.- Concentración de PSA en la superficie de los distintos recubrimientos de las muestras silanizadas, determinada por UV- visible.

Recubrimiento	F (R)	[PSA] x 10 ⁸ mol/g	10 ⁴ c (mol/g) (TGA)*	10 ⁶ c (mol/g) (FTIR)*
APTES	0,4748	3,5	1,6	5,0
APTES-50	0,2776	2,0	1,3	2,7
APDES	0,2620	1,9	1,3	1,5

*Véase tabla 3.8.

En la tabla se han incluido también los resultados obtenidos por otras técnicas (FTIR y TGA), con objeto de comparar todos los resultados. La determinación de la cantidad de silano por infrarrojo y termogravimetría indicó que la sílice modificada con APTES, era la que presentaba una mayor concentración de silano. Este resultado coincide con lo que se ha obtenido por UV-Visible: una mayor concentración de marcador parece ser indicativo de una mayor concentración de silano, suponiendo que la relación $\text{-NH}_2/\text{PSA}$ se mantiene constante. A partir de los resultados obtenidos se puede estimar que esta relación es del orden de 10^{-5} mol $\text{NH}_2/10^{-8}$ moles PSA (1000:1 moles NH_2/PSA).

Las muestras de sílice marcadas con dansilo no fueron caracterizadas por absorción UV-Visible, pues el DNS-Cl tiene un coeficiente de extinción muy bajo, lo que dificulta su detección. Considerando que, en las mismas condiciones de marcaje se obtienen concentraciones similares a las calculadas para la PSA, teniendo en cuenta la ecuación (3.6) y el coeficiente de extinción del DNS, se puede estimar la función de reflectancia. Así, para una concentración de 10^{-8} mol/g de DNSA (dansilsulfonamida) se obtuvo un valor de la función de reflectancia de 0.01, que está próximo al límite de detección del equipo.

3.3.3.- Material compuesto: sílice-DGEBA/EDA .

3.3.3.1.- Estudios de cinéticas de curado.

Se prepararon mezclas de material compuesto con un 20% (w/w) de refuerzo. Se pesa una cantidad de sílice silanizada y marcada (aproximadamente 0,1 g). Por otro lado se prepara una mezcla estequiométrica de la resina A continuación se pesa la cantidad correspondiente en el vial que contiene la sílice (unos 0,4 g de mezcla). La mezcla así preparada se deposita entre dos portaobjetos de vidrio separados por un espaciador de teflón (0,5-0,6 mm de espesor) para seguir la cinética de curado. Todo ello se mete en un horno SPECAC para controlar la temperatura de la muestra y poder hacer el estudio cinético. Este estudio se realizó por espectroscopía infrarroja y por fluorescencia. El horno tiene una cavidad que permite hacer el seguimiento del curado por ambas técnicas.

Las condiciones experimentales empleadas en los seguimientos por FTIR fueron 3 barridos entre 4000 y 7500 cm^{-1} , con una resolución entre 4 y 8 cm^{-1} . estas condiciones son adecuadas para obtener una buena relación señal/ruido. Por otra parte, por fluorescencia se emplearon condiciones distintas dependiendo del cromóforo. En el caso del pireno y derivados, las condiciones de medida empleadas fueron tamaños de rendija de 2,3 y 3,6 nm, (rendijas de excitación y emisión respectivamente), velocidad de barrido de 120 nm/min; una longitud de onda de excitación de 340 nm, barriéndose un intervalo de longitudes de onda de emisión comprendido entre 360-650 nm. Con el dansilo y derivados, las rendijas de excitación y emisión se fijaron en 0,45 y 4,5 nm respectivamente, empleándose una longitud de onda de excitación de 360 nm y barriendo un espectro de emisión entre 370-700 nm a la misma velocidad de barrido. En todos los casos se tomó un solo barrido.

En la tabla 3.10 se presenta el código de todas las muestras preparadas. En ella, se indica la localización del marcador fluorescente, así como el tratamiento superficial de cada una de ellas.

Tabla 3. 10.-Códigos de las muestras estudiadas por fluorescencia y por FTIR.

Sustrato	Fluoróforo	Localización	Recubrimiento	MUESTRA
Partículas de sílice	Ninguno	---	APTES	APTES-IR
			APDES	APDES-IR
	Pireno	Interfase	APTES	APTES-S-Py
			APDES	APDES-S-Py
		Matriz	APTES	APTES-M-Py
			APDES	APDES-M-Py
	Dansilo	Interfase	APTES	APTES-S-DNS
			APTES	APTES-50-S-DNS
			APDES	APDES-S-DNS
Fibra de vidrio	Dansilo	Interfase	APTES	APTES-F-DNS
			APDES	APDES-F-DNS
		Matriz	APDES	APDES-M-DNS
			APTES	APTES-M-DNS

3.3.3.2.-Preparación del material compuesto.

Muestras para el estudio de procesos de relajación en materiales compuestos.

Antes de proceder a la preparación de muestras se siguió el proceso de curado por FTIR, para seleccionar las condiciones adecuadas para alcanzar un determinado grado de conversión. El ciclo elegido fue 6 h a 60 °C y un postcurado de 2 h a 150 °C. Con estas condiciones se asegura una conversión epoxi superior al 90 % en todas las muestras.

Las muestras para el estudio de procesos de relajación en materiales compuestos se consistieron en una película muy fina de dicho material. Se prepararon dos tipos de muestras: a) con el marcador en la matriz y b) con el marcador en la interfase. En primer lugar se preparó la mezcla de resina epoxi (DGEBA) con la sílice, en una cantidad tal que la composición final fuera del 20 % (w/w), teniendo en cuenta el endurecedor. La mezcla

DGEBA/sílice se agita bien y se homogeniza introduciéndola 15 minutos en un baño de ultrasonidos. Transcurrido este tiempo, se adiciona la cantidad necesaria de etilendiamina (EDA) para mantener una estequiometría 1:1 y se agita. Esta mezcla se deposita entre dos vidrios de microscopio a los que previamente se les ha aplicado un desmoldeante (Frekote-NC-44) y se mete en la estufa entre dos planchas de acero a 60 °C durante 6h. En este punto es importante mencionar que el curado en la estufa se llevó a cabo siempre entre las mismas planchas de acero para asegurar que la presión aplicada a la muestra era siempre la misma y obtener películas de material compuesto con un espesor controlado. Finalmente, las muestras se postcuraron a 150 °C durante 2 h. La preparación de todas las muestras empleadas para este estudio es idéntica, únicamente difieren en la localización del marcador. En la siguiente tabla, se incluyen los códigos que se emplearan, en adelante, para hacer referencia a estas muestras.

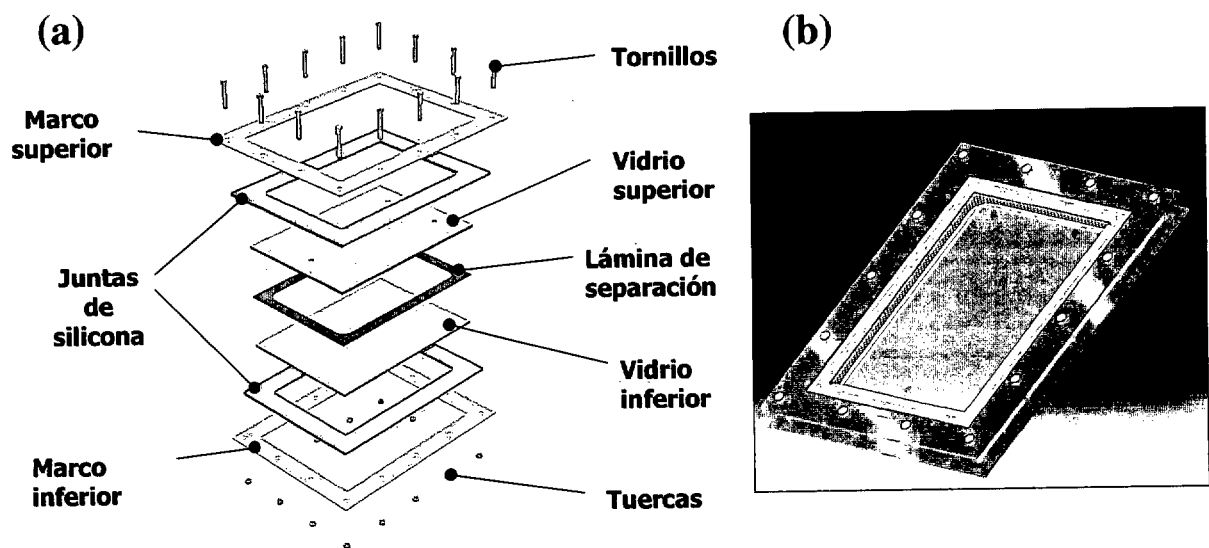
Tabla 3. 11.- Códigos de las muestras para el estudio de procesos de relajación.

Localización DNS	Recubrimiento	MUESTRA
Matriz	APTES	APTES-M-DNS-T
	APDES	APDES-M-DNS-T
Interfase	APTES	APTES-S-DNS-T
	APDES	APDES-S-DNS-T

Preparación del material compuesto

El material compuesto se preparó mezclando la sílice con los distintos tratamientos superficiales con la resina epoxi en 20 % (en peso). La mezcla se agita, se dispersa en ultrasonidos durante 15 min y se desgasifica a vacío durante 30-45 min. Posteriormente se añade EDA en las cantidades estequiométricas, se agita en un agitador magnético y se inyecta en un molde. El curado se realizó inyectando la mezcla de reacción en un molde como el que se ilustra en el esquema 3.6. El molde consta de dos vidrios de 8 mm de espesor, separados por un molde de teflón de 0,5-0,6 mm. Todo ello se coloca entre dos marcos de silicona y otros dos marcos de acero, superpuestos a los anteriores. El sistema se sujeta con tornillos, obteniéndose una disposición como la que se muestra en el esquema 3.6

(b). Una vez inyectada la mezcla de reacción en el molde, todo el conjunto se introduce en un horno que permite hacer un curado con rotación para evitar la deposición de las partículas de forma preferente en uno de los lados del molde. El ciclo de curado elegido fue de 6 h a 60 °C, seguido de un postcurado de 2 h a 150 °C, que asegura una conversión superior al 90 %.



Esquema 3. 6.- Montaje experimental empleado para la preparación de láminas de material compuesto en un horno con rotación.

Con este sistema, se prepararon muestras de materiales compuestos con un 20 % de refuerzo, en los que únicamente se cambió el tratamiento superficial del mismo. Los códigos que se han empleado para nombrar a estas muestras son los que aparecen en la siguiente tabla.

Tabla 3. 12.-Código de las muestras de materiales compuestos preparadas curando con rotación del molde.

Recubrimiento	Código
Ninguno	Sílice
APTES	APTES-R
APTES-50	APTES-50-R
APDES	APDES-R

3.4.-ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FOTOFÍSICO DEL N-(di-n-BUTIL)-5-DIMETILAMINO-1-NAFTALENSULFONAMIDA (DNS-dBu).

En este apartado se estudiarán las características de absorción y emisión del DNS-dBu en función: i) del tipo de disolvente y ii) de la temperatura. Los resultados obtenidos permitirán mejorar el entendimiento de distintos fenómenos que pudieran aparecer cuando se emplean sondas y marcadores derivados del dansilo para el estudio de la interfase de materiales compuestos de sílice/matriz epoxi.

3.4.1.- Efectos solvatocrómicos.

En la figura 3.12 se muestran los espectros de absorción, excitación y emisión de fluorescencia del DNS-dBu en un disolvente apolar, decano (figura 3.12.a), y en uno polar, acetonitrilo (figura 3.12.b). En ella se puede observar:

- a) Todos los espectros constan de una sola banda ancha sin resolución vibracional.
- b) Tanto en decano como en acetonitrilo los espectros de absorción y excitación coinciden. Esta observación suele ser una consecuencia de que en la mayoría de los fluoróforos el rendimiento cuántico y los espectros de emisión, son independientes de la longitud de onda de excitación. Por tanto, el espectro de excitación se puede superponer al espectro de absorción. En condiciones ideales esta correspondencia de los espectros (excitación y absorción) indica no sólo la presencia de un tipo de fluoróforo sino también la ausencia de otro tipo de factores como por ejemplo respuesta no lineal debida a elevada densidad óptica o la presencia de otros cromóforos en disolución. [41]
- c) El valor del máximo de absorción y excitación en el decano aparece a 333 nm mientras que en acetonitrilo aparece 6 nm desplazado al rojo. Este resultado se puede explicar atendiendo a las diferentes estabilizaciones producidas en el estado fundamental y en el excitado por efecto del disolvente en el proceso de absorción. De manera general, estas

estabilizaciones energéticas debidos al disolvente, se pueden estimar a partir de las ecuaciones (2.27 y 2.28) [41, 43].

- d) En ambos disolventes, debido al gran desplazamiento de Stokes existente, prácticamente no hay solapamientos entre los espectros de absorción y excitación con el de emisión. Este resultado indica que la probabilidad de aparición de fenómenos de autoabsorción es muy baja o prácticamente nula.

- e) El valor del máximo de emisión en el decano aparece a 442 nm mientras que en acetonitrilo aparece 65 nm desplazado batocrómicamente, resultado, que de nuevo se puede explicar atendiendo a las diferentes estabilizaciones producidas en los estados fundamental y excitado por efecto del disolvente durante el tiempo de vida del estado excitado. Este fenómeno es lo que se conoce como mecanismo de relajación del disolvente. [30]. En la bibliografía se describen comportamientos similares a los aquí descritos en cromóforos denominados solvatocrómicos para los cuales en el estado excitado se produce mayor estabilización cuanta mayor polaridad del disolvente [42].

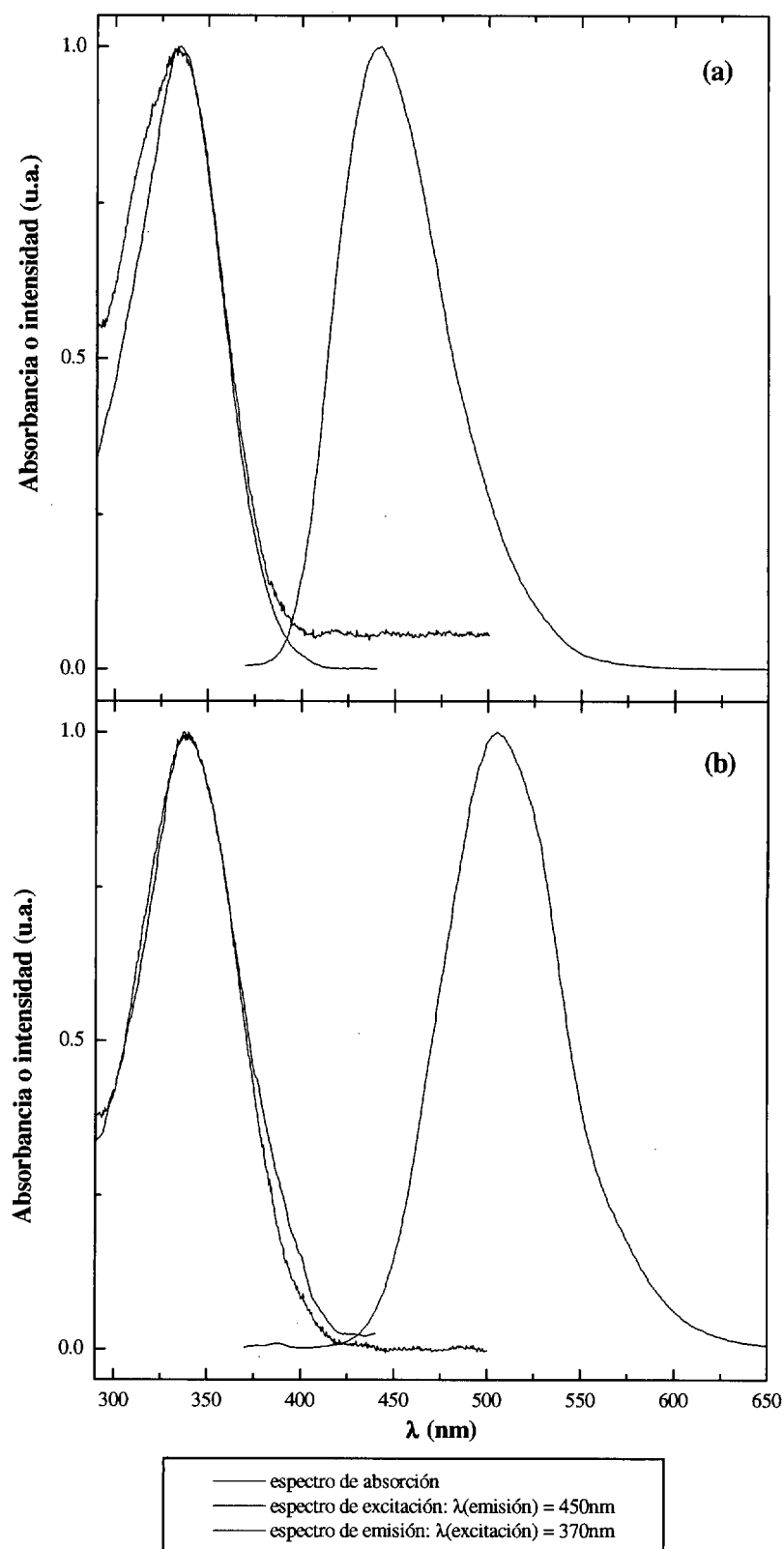


Figura 3. 12.- Espectros de absorción, excitación y emisión de fluorescencia del DNS-dBu: (a) en decano y (b) en acetonitrilo.

En la figura 3.13 se muestran los espectros de emisión de fluorescencia a temperatura constante (20°C) para cada uno de los disolventes estudiados. Se puede observar cómo la banda de emisión del dansilo se sitúa a mayor o menor número de ondas (mayor o menor energía) dependiendo de las propiedades físicas del disolvente empleado (efecto solvatocrómico).

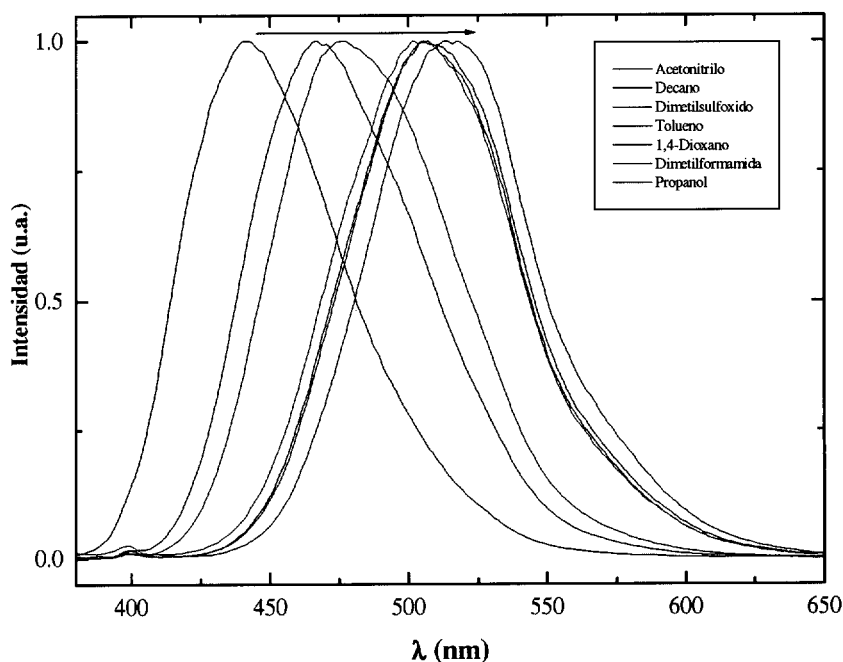


Figura 3. 13.- Espectros de emisión de fluorescencia del dansilo normalizados en los disolventes estudiados: acetonitrilo, decano, dimetilsulfóxido, tolueno, 1,4-dioxano, dimetilformamida y propanol.

Los efectos solvatocrómicos son consecuencia de las interacciones dipolares entre las moléculas del disolvente y las del cromóforo (tanto en estado fundamental como excitado). Según se explica en la sección de fundamentos (2.2.2 ecuaciones 2.29-2.32), estos desplazamientos se pueden justificar en términos de las diferentes estabilizaciones de los estados fundamental y excitado del fluoróforo por efecto del disolvente. La ecuación de Lippert (ec. 2.24.a) la expresión que relaciona dichos efectos con los desplazamientos espectrales observados experimentalmente (desplazamiento de Stokes). En la figura 3.14, se representa para cada disolvente el desplazamiento de Stokes, $\Delta\nu$, frente a la función del factor de polarizabilidad orientacional, Δf (ec. 2.24b). Se puede observar que los datos se ajustan aproximadamente a una línea recta indicando, por tanto, que se puede emplear la ecuación de Lippert como una buena aproximación para explicar los efectos

solvatocrómicos producidos por los distintos disolventes en el comportamiento fotofísico del dansilo.

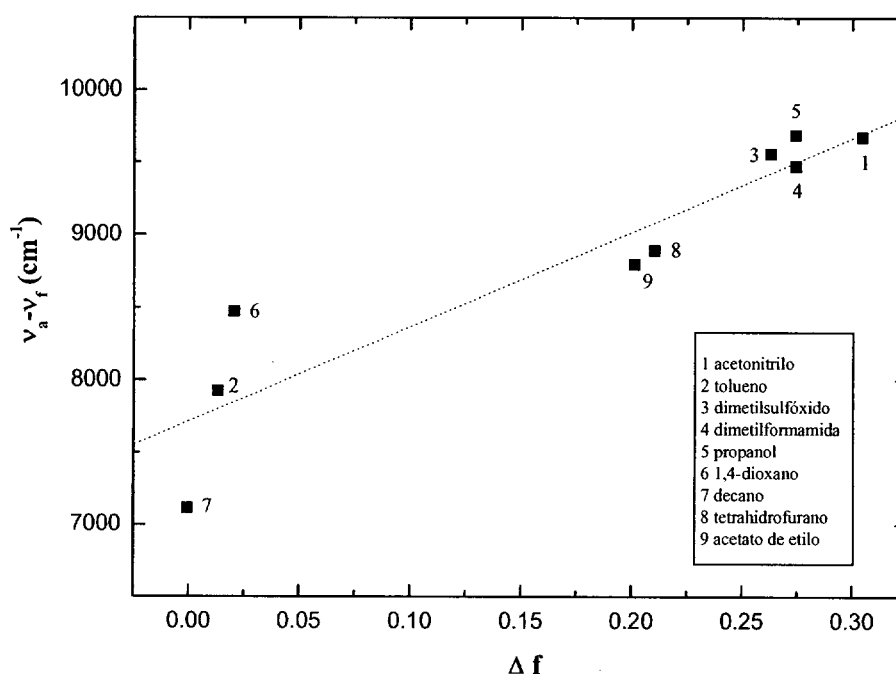


Figura 3. 14.- Representación del desplazamiento de Stokes frente al factor de polarizabilidad para cada uno de los disolventes estudiados.

3.4.2.- Efectos termocrómicos.

En la figura 3.15 se representan los espectros de emisión del dansilo a distintas temperaturas para distintos disolventes. Se puede observar: i) una disminución de la intensidad de fluorescencia al aumentar la temperatura y ii) un desplazamiento global de la banda de emisión hacia mayores números de ondas.

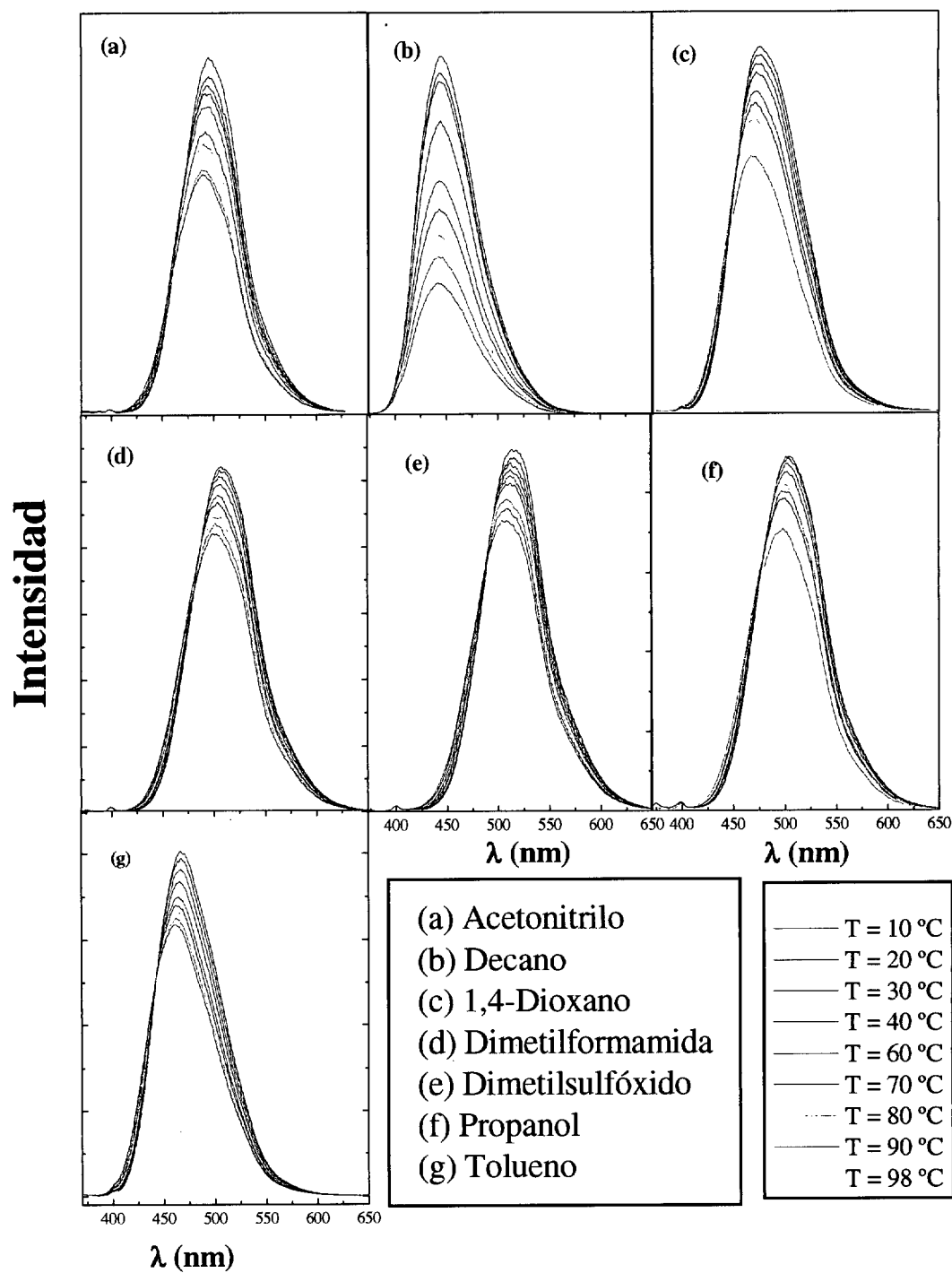


Figura 3. 15.- Espectros de emisión de fluorescencia del DNS-dBu en función de la temperatura para los disolventes estudiados.

La primera observación es un comportamiento típico resultado del aumento del número de procesos de desactivación no radiativos del estado excitado, k_{nr} , al aumentar la temperatura del medio. Esta observación se confirma a partir de la representación de la intensidad integrada frente a la temperatura, según se observa en la siguiente figura.

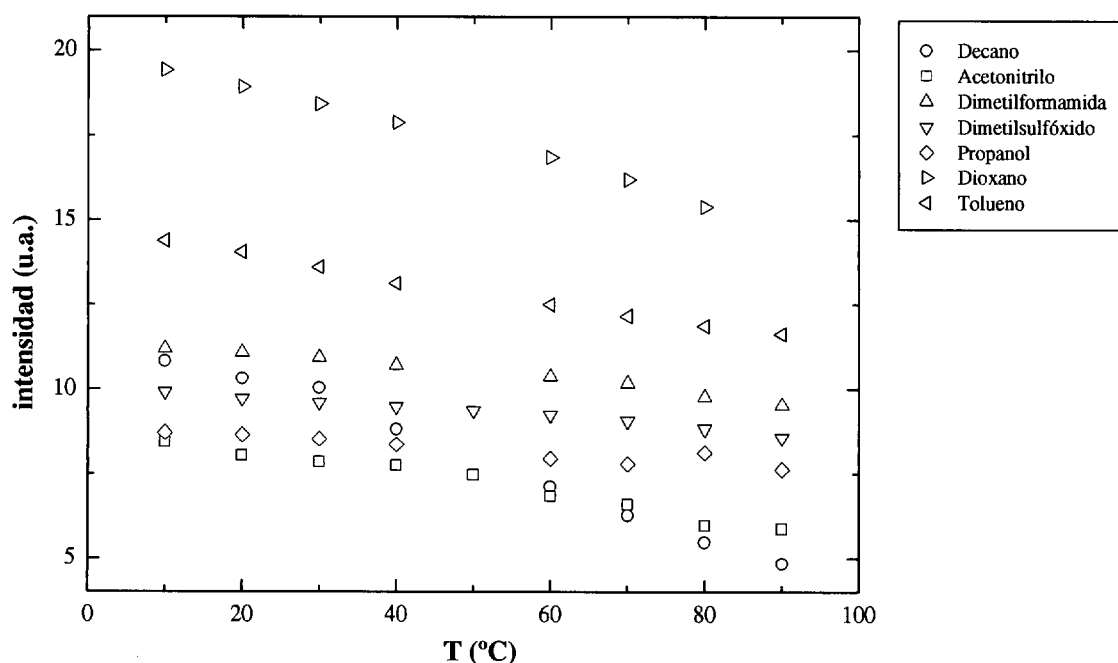


Figura 3. 16.- Representación de la intensidad integrada en función de la temperatura.

La segunda observación nos indica que el máximo de emisión también sufre variaciones con la temperatura que se suelen asociar a cambios en las propiedades del disolvente, por ejemplo en la constante dieléctrica y el índice de refracción. En la figura 3.17 se muestra la representación del desplazamiento del máximo de emisión de fluorescencia frente a la temperatura (termocromismo). En todos los disolventes se observa un hipsocromismo lineal con el aumento de la temperatura. Estos cambios espectrales con la temperatura son bastante conocidos [43] y se suelen describir con la ecuación:

$$\frac{\Delta\nu_F}{\Delta T} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 h c \alpha^3} \frac{\Delta(f(\epsilon) - f(n^2))}{\Delta T} \quad (3.7)$$

donde se considera que la energía del máximo de absorción apenas cambia con la temperatura. Dicha consideración se apoya en las menores estabilizaciones de los estados fundamental y excitado que se producen durante el proceso de absorción. [41 y apartado 2.2.2].

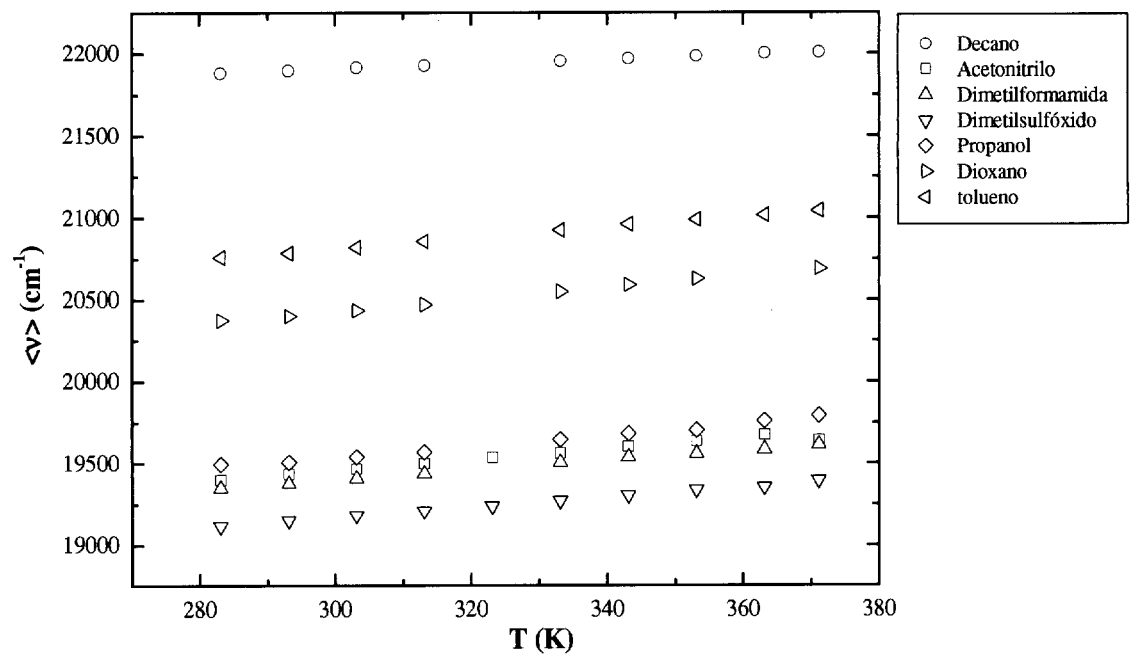


Figura 3. 17.- Desplazamiento del máximo de emisión de fluorescencia frente a la temperatura.

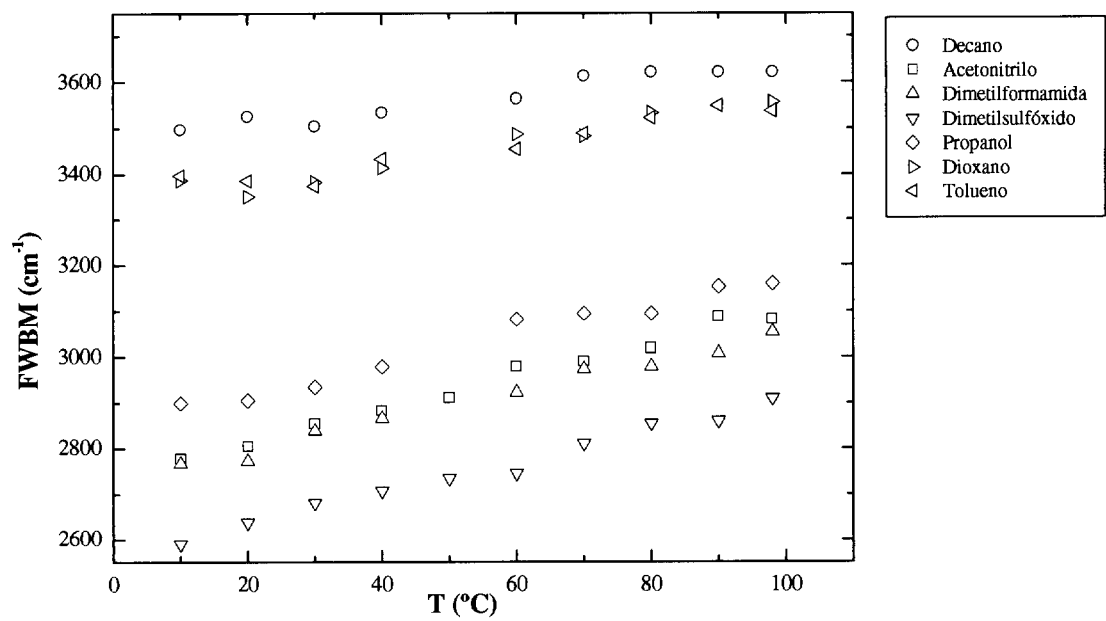


Figura 3. 18.- Representación de la anchura a media altura de los espectros de emisión de fluorescencia del DNS-dBu en función de la temperatura.

Finalmente, en figura 3.18 se ha representado la anchura a media altura de la banda de emisión del dansilo en función de la temperatura para distintos disolventes. En todos los casos se observa un aumento aproximadamente lineal con el aumento de temperatura. Estas variaciones se pueden explicar en términos de un aumento en la anchura de la distribución de los niveles vibracionales del estado electrónico fundamental a los cuales puede llegar la transición desde el estado excitado para dar lugar a la emisión de fluorescencia.

REFERENCIAS

- [1] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa, Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización. C.S.I.C. (1993)
- [2] Técnicas de caracterización de polímeros, Miguel Ángel Llorente Uceta, Arturo Horta Zubiaga, Ciencias Químicas, U.N.E.D. (1991).
- [3] D. A. Skoog, J. J. Leary, Análisis Instrumental, 4ª Edición, Mc Graw-Hill (1994).
- [4] S. Paz-Abuín, A. López-Quintela, M. Pazos-Pellín, M. Varela, P. Prendes, Journal of Polymer Science, 36, 1001 (1998).
- [5] C. J. Bakker, G. A. George, N. A. St John, P. M. Fredericks, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 49, 739 (1993).
- [6] G. Lachenal, A. Pierre, N. Poisson, Micron, 27, 329 (1996).
- [7] J. C. Cabanelas, S. G. Prolongo, B. Serrano, J. Bravo and J. Baselga, Journal of Materials Processing Technology, aceptado, (2003).
- [8] P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi, P. Villano, Polymer, 41, 565 (2000).
- [9] G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan, Polymer, 39, 3253 (2000).
- [10] C. S. Renamayor, I. Esteban Pacios, I. F. de Piérola A. Horta, E. M. Luján, V. M. Montes, A. P. Dorado, Laboratorio de Macromoléculas y técnicas de caracterización de polímeros. U.N.E.D.(febrero de 2000)
- [11] H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, F. A. Settle, Jr., Métodos Instrumentales de Análisis, Grupo Editorial Iberoamericana, (1988).
- [12] V. P. Kubelka, F. Munk, Zeitschrift fuer Technische Physik, 12, 593 (1931).
- [13] P. Kubelka, Journal of the Optical Society of America, 38, 448 (1948).
- [14] V. B.F. Mathot, Calorimetry and thermal analysis of polymers, Hanser, (1994).
- [15] V.A. Bershtein, V.M. Egorov, Differential Scanning Calorimetry of Polymers, Ellis Horwood, New York, (1994).
- [16] E. A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, 2ª Edición, Academic Press, London, (1997).
- [17] M. Aballe, J. López Ruiz, J. M. Badía, P. Adeva, Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X, C.S.I.C., Editorial Rueda, (1996).
- [18] G. Lawes, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis, John Wiley & Sons, (1987).

- [19] A. J. Aznar, E. Gutierrez, P. Díaz, A. Alvarez, G. Poncelet, *Microporous Materials*, 6, 105 (1995).
- [20] A. J. Aznar, A. A. Berenguer, P. Díaz del Castillo, J. Coca Marcos, G. Poncelet. Patente de invención. Procedimiento de preparación de una sílice de alta superficie específica.
- [21] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 5693 (1993).
- [22] M. Dojcinovic, M. Mitrovic, M. Martic, V. Vucelic, D. Vucelic, *Journal of Serberbium Chemical Society*, 66, 385 (2001).
- [23] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*, Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1994)
- [24] H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid Interface Science*, 64, 555 (1978).
- [25] E. Pretsch; T. Clerc; J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Ed. Alhambra.(1991).
- [26] J. C. Cabanelas Valcarcel, *Polisiloxanos reactivos. Agentes de Compatibilización y curado*, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III, Madrid, (2000).
- [27] J. March, *Advanced Organic Chemistry. Reactions, mechanisms and Structure*. John Wiley and Sons, New York, 1985; (b) R.P. Haughland, *Handbook of molecular Probes and Research Chemicals*, Molecular Probes Inc., USA (1992).
- [28] F. Mikes; F. Gonzalez-Benito; B. Serrano; J. Bravo; J. Baselga, *Polymer*, 43, 4331 (2002).
- [29] D. Olmos, *Síntesis y caracterización de N-propil-1-pirensulfonamida*, Trabajo de investigación, (2002).
- [30] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Techniques of Chemistry Volume II; Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification*, Wiley Interscience, (1986).
- [31] H. Ishida, *Polymer Composites*, 5, 101 (1984).
- [32] J. Gonzalez-Benito. *Modificación superficial de fibras de vidrio. Microestructura, propiedades y degradación*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, (1999).
- [33] C. Chian, H. Ishida, J.L. Koenig, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, 396 (1990).
- [34] Y. Li, J. Yu, Zhao-Xia Guo, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 827 (2002).

- [35] V. M. Gunko, E.F. Voronin, E.M. Pakhlov, V.I. Zarko, V.V. Turov, N.V. Guzenko, R. Lebeda, E. Chibowski, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 166, 187 (2000).
- [36] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York (1982).
- [37] K. L. Mittal, *Silanes and Other Coupling Agents*, JSP, Utrech, (1992).
- [38] L. F. V. Ferreira, A.R. García, M.R. Freixo, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 1837 (1993).
- [39] R. P. Haughland, *Handbook of molecular Probes and Research Chemicals*, Molecular Probes Inc., USA (1992).
- [40] J. González-Benito, J. C. Cabanelas, A. J. Aznar, M. R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *Journal of Luminiscence*, 72-74, 451 (1997).
- [41] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1999).
- [42] (a) W. Rettig, *Angewandte Chemie International Edition. English*, 25, 971 (1986); (b) A. A. Ayuk, W. Rettig, E. Lippert, *Berichte Bunsengesellschaft fuer Physikalische Chemie*, 85, 553 (1981).
- [43] Paul Suppan, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A. Chemistry*, 50, 293 (1990).

CAPÍTULO 4

ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS EN MATERIALES COMPUESTOS.

CAPÍTULO 4: ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS EN MATERIALES COMPUESTOS.

Existe un gran número de técnicas y métodos que pueden emplearse para estudiar fenómenos de relajación en polímeros, copolímeros y mezclas de polímeros tales como la espectroscopía dieléctrica y el análisis térmico dinámico mecánico [1-3], resonancia magnética nuclear [4], las técnicas de luminiscencia [5-12] y calorimétricas [13, 14]. La información que se obtiene con cada una de ellas es, en general, complementaria pero nunca es exactamente equivalente. Por ejemplo, la descripción cinética de un proceso de relajación determinado por espectroscopía de fluorescencia es bastante distinta de la obtenida a partir de un método reológico [15] y, aunque se han empleado distintas relaciones para describir la dependencia con la temperatura y viscosidad de la intensidad de emisión de fluorescencia, la descripción cinética de estos procesos de emisión en polímeros es bastante compleja, dado que todavía no se ha establecido un único modelo [5, 6, 8].

En general, las técnicas de luminiscencia se basan en la dependencia con la temperatura de la intensidad de emisión fluorescente, o de las constantes de velocidad de decaimiento de los procesos radiativos y no radiativos relacionándola con los procesos de relajación térmica del polímero que aparecen en función de la temperatura [5-12].

Las interfases, en general, poseen una masa lo suficientemente baja como para no poder ser detectadas por técnicas convencionales de medida de procesos de relajación. Debido al papel que desempeña la interfase en un material compuesto, el conocimiento o la estimación de una temperatura de transición vítrea en la interfase es un factor muy importante en la vida del material compuesto.

En este apartado, se van a estudiar las transiciones térmicas en materiales compuestos, empleando como técnica de análisis la fluorescencia. En este estudio se propone el empleo de marcadores fluorescentes en la interfase del material compuesto como una alternativa para el estudio de transiciones térmicas en la interfase. Adicionalmente, y aprovechando la selectividad de esta técnica, también se realizarán estudios con el marcador en la matriz, y se compararán con los resultados obtenidos por otra técnica convencional para el estudio de transiciones térmicas como puede ser la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los marcadores empleados en este estudio han sido el DNS-Cl, en el marcaje de la interfase y el DNS-EDA en el de la matriz, cuyas fórmulas se recogen en la parte experimental (apartado 3.2.2). Como se recoge en las referencias [16-19], se ha demostrado que la emisión de los derivados del dansilo presenta variaciones considerables en el desplazamiento de Stokes en función de su entorno además, la variación de su emisión por efecto de la temperatura y de los disolventes ha sido discutida en el apartado 3.4. En principio, esta información nos sitúa en una posición inmejorable en cuanto al análisis e interpretación de los cambios que se puedan observar en la fluorescencia del grupo dansilo situado en una interfase al cambiar la temperatura.

Se prepararon muestras de material compuesto: a) con el marcador en la matriz y b) con el marcador en la interfase. Se estudiaron las distintas interfases creadas mediante el empleo de sílice modificada con distintos silanos (APTES y APDES). El estudio consistió en seguir la variación de la emisión de fluorescencia de la molécula fluorescente anclado en la interfase o en la matriz, en función de la temperatura.

Los parámetros fotofísicos que se van a emplear para analizar estos estudios son la intensidad integrada de fluorescencia (ecuación 2.33), I_{int} , el número de ondas promedio de

la banda de emisión (ecuación 2.34), $\langle \nu \rangle$ y la anchura a media altura, que se definió como la anchura de la banda de emisión (en cm^{-1}) a la mitad de la altura máxima (2.2.5).

4.1.- Estudio de transiciones térmicas en la matriz de materiales compuestos epoxi-sílice.

En la figura 4.1 se muestran los espectros emisión de fluorescencia del fluoróforo (DNS) anclado a la interfase sílice/matriz de una muestra de material compuesto reforzado con sílice recubierta con APTES.

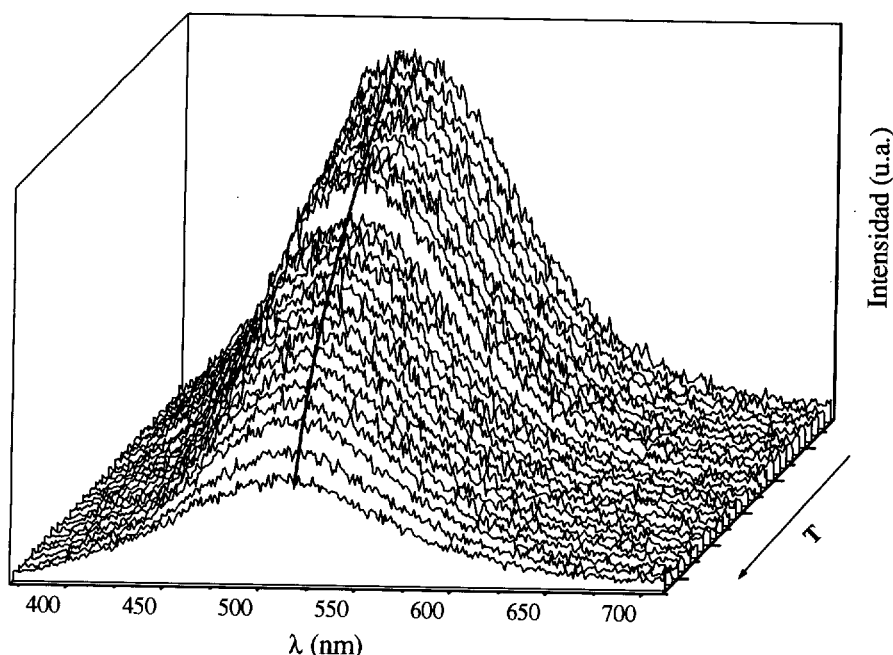


Figura 4. 1.- Espectros de emisión de fluorescencia en función de la temperatura de la muestra APTES-M-DNS-T.

Al aumentar la temperatura se producen dos fenómenos: i) una disminución de intensidad de fluorescencia y ii) un desplazamiento generalizado hacia el rojo.

El primer fenómeno observado se puede justificar de forma análoga a como se hizo en la caracterización fotofísica del N-(di-N-butil)-5-dimetilamino-1-naftalensulfonamida (DNS-dBu). Teniendo en cuenta la definición de rendimiento cuántico de fluorescencia (ecuación

2.23), al aumentar k_{nr} (que es la suma de todas las constantes de los procesos no radiativos), disminuye el rendimiento cuántico de fluorescencia, y, por tanto, la intensidad.

Según se explicó en los apartados 2.2.2 y 2.3.4, los desplazamientos solvatocrómicos y termocrómicos de la sonda DNS-dBu se pueden explicar de manera general a partir de las ecuaciones de Lippert:

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_F = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \left[\frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} - \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \right] + \text{constante} \quad (2.24.a)$$

$$\frac{\Delta\nu_F}{\Delta T} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 hca^3} \frac{\Delta(f(\epsilon) - f(n^2))}{\Delta T} \quad (3.7)$$

$$\text{donde } f(\epsilon) = \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \text{ y } f(n^2) = \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)}$$

Estas ecuaciones permiten comprobar que, tanto los desplazamientos solvatocrómicos como los termocrómicos, dependen fundamentalmente de los cambios en las propiedades físicas del disolvente (ϵ , n y viscosidad) [20-22].

En un medio fluido o poco viscoso, los desplazamientos termocrómicos se traducen en desplazamientos globales hacia el azul (§ apartado 3.4) [22]. Este comportamiento supondría que existe una contradicción con respecto a lo observado en este sistema. Sin embargo, en este caso es necesario tener en cuenta que, si se considera a la matriz polimérica como el disolvente del marcador, los procesos de relajación del disolvente se verán dificultados debido a la rigidez del medio. Así, en un sistema rígido, como es una matriz polimérica, los desplazamientos termocrómicos se traducen en desplazamientos batocrómicos globales del espectro de emisión [23].

Existen varios fenómenos que podrían dar lugar a variaciones espectrales en el sistema en cuestión por efecto de la temperatura: i) disminución del tiempo de relajación del disolvente, ii) variación en el valor del índice de refracción, iii) variación en el valor de la

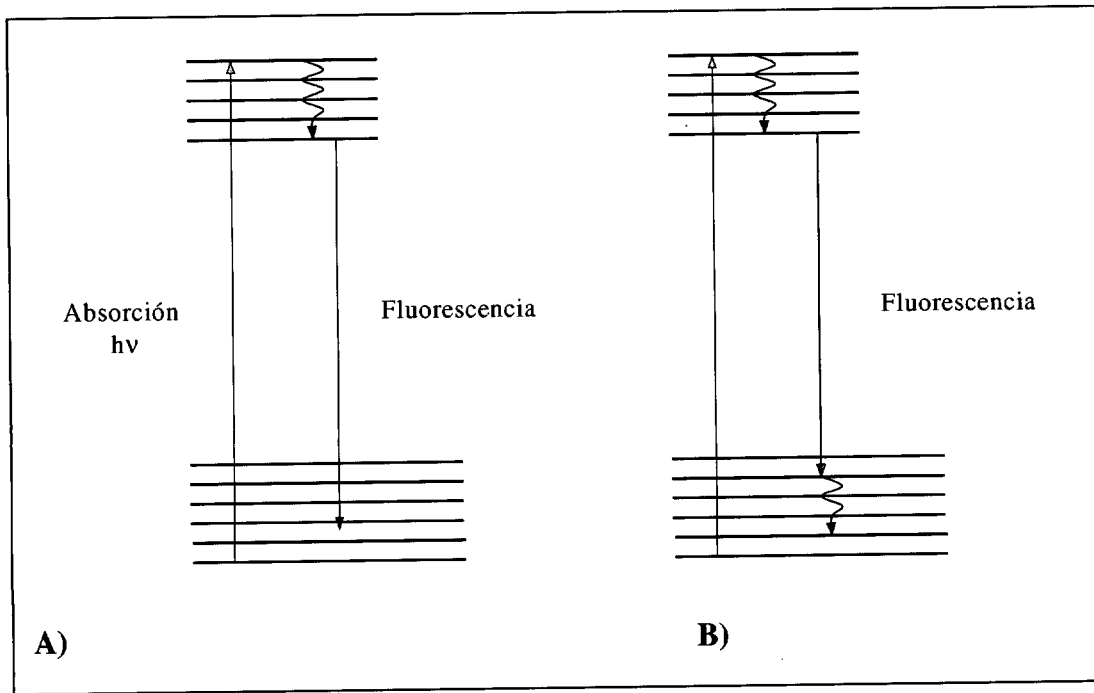
constante dieléctrica y iv) aumento de la población de los niveles vibracionales más altos del estado fundamental del DNS.

Una disminución del tiempo de relajación del disolvente debería dar lugar a un acoplamiento dipolar más efectivo entre las moléculas del disolvente y el estado excitado del fluoróforo. Este efecto produciría una mayor estabilización del estado excitado y, por tanto, una emisión desplazada al rojo. Sin embargo, en un medio rígido, no parece razonable, justificar los desplazamientos batocrómicos en términos del mecanismo de relajación del disolvente (matriz polimérica), pues el tiempo de reorientación de los dipolos del disolvente debe ser mucho mayor que el tiempo de vida de fluorescencia del estado excitado. En este sentido, es poco probable que se produzca una estabilización del estado excitado por efecto de un mejor acoplamiento dipolar con los dipolos del disolvente [24, 25].

El hecho de que no se observe el típico efecto termocrómico (desplazamiento de la banda de emisión hacia el azul) se puede justificar en términos de la ecuación de Lippert (2.24a). La mayoría de las propiedades físicas de un polímero (capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica, módulo de almacenamiento, índice de refracción), sufren una discontinuidad en la transición vítrea. En una resina epoxi, a temperaturas inferiores a la T_g , la constante dieléctrica se mantiene prácticamente constante con la temperatura [1, 26]. Por otra parte, y puesto que el índice de refracción está directamente relacionado con cambios en la densidad del medio [27, 28], es razonable pensar que “n” va a tener variaciones despreciables antes de la temperatura de transición vítrea pues la densidad en dicha región de temperaturas disminuye muy poco. Suponiendo, por tanto, que no hay variaciones apreciables ni en la constante dieléctrica ni en el índice refracción en función de la temperatura, excepto a la temperatura de transición vítrea, para sistemas rígidos o altamente viscosos, es de esperar que en éstos no se observen los desplazamientos al azul de la emisión fluorescente de fluoróforos inmersos en disolventes convencionales.

Según los argumentos anteriores, la única causa que podría explicar los desplazamientos observados al rojo es el aumento de la población en los niveles vibracionales más altos del estado fundamental, lo cual produciría una disminución de la energía de la transición que da lugar a emisión fluorescente, según se ilustra en el esquema 4.1. En el esquema 4.1.a, se

muestra el proceso de absorción de radiación (flecha azul) y la emisión de fluorescencia (verde) a una temperatura T_i . En el esquema 4.1.b, se ilustra el proceso de absorción (azul) y de emisión (rojo) a una temperatura T_i' , donde $T_i' > T_i$. La emisión de fluorescencia a la temperatura T_i' se produce a un nivel vibracional del estado fundamental superior a cuando emite a la temperatura T_i .



Esquema 4. 1.- Ilustración del desplazamiento batocrómico de la emisión de fluorescencia por efecto de la temperatura. A) emisión a una temperatura T_i , y B) emisión a una temperatura T_i' , donde $T_i' > T_i$.

Estudios en sistemas poliméricos a los que se incorporan marcadores fluorescentes han revelado que puede existir una dependencia del logaritmo neperiano de la intensidad de fluorescencia con la inversa de la temperatura. Un cambio brusco en la tendencia de estas representaciones se atribuye a cambios bruscos en el índice de refracción de la muestra debido a la dependencia de la constante radiativa de fluorescencia con el índice de refracción [25, 28]: $k_F = k_F^0 n^2$, donde k_F^0 es una constante cinética asociado al proceso de fluorescencia independiente de la temperatura, n es el índice de refracción de la muestra y k_F es la constante radiativa de fluorescencia.

En la figura 4.2, se representa evolución del logaritmo neperiano de la intensidad de fluorescencia con la inversa de la temperatura cuando el DNS está anclado a la matriz epoxi (APTES-M-DNS-T). Se puede observar un comportamiento que es típico en polímeros [28] con un cambio brusco en el valor del logaritmo neperiano de la intensidad que se suele atribuir la transición vítrea del polímero.

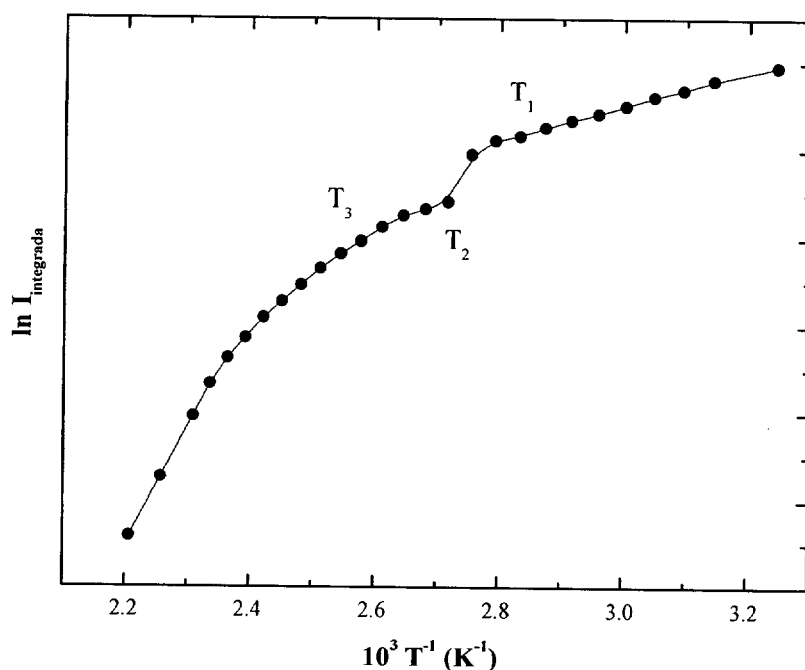


Figura 4. 2.- Logaritmo neperiano de la intensidad integrada de fluorescencia en función de la inversa de la temperatura (dansilo anclado a la matriz, muestra APTES-M-DNS-T).

En la región de bajas temperaturas (desde 318 K hasta 353 K, es decir, por debajo de $T_1 = 353 \text{ K}$ (80°C)) el cambio de la intensidad de fluorescencia con la temperatura es pequeño. En dicha región se puede suponer que $k_f \gg k_{nr}$, y la dependencia de la intensidad de fluorescencia con la temperatura se debe fundamentalmente a cambios en el índice de refracción (causados por reorientaciones electrónicas) que, en general, suelen ser muy pequeños.

En la región de altas temperaturas (por encima de $T_3 = 387 \text{ K}$), la intensidad de fluorescencia disminuye bruscamente con la temperatura. En esta zona, la dependencia de la

intensidad con la temperatura está controlada por los procesos de desactivación no-radiativos.

Entre T_1 y T_3 existe un salto brusco en la intensidad de fluorescencia a partir de $T_2 = 368$ K. Entre estos dos límites de temperatura, T_1 y T_3 , la variación de la intensidad de fluorescencia con la temperatura resulta del balance de los dos efectos descritos anteriormente. Si la matriz sufre una transición térmica que dé lugar a cambios bruscos en su índice de refracción, éstos se traducirán en cambios de la intensidad de emisión como los que se muestran en la figura 4.2 en el intervalo de temperaturas (T_1 , T_2). Este resultado sugiere que en dicho intervalo térmico debe existir un proceso de relajación en el sistema como por ejemplo, la transición vítrea [28].

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para esta misma muestra cuando se analizan los desplazamientos espectrales con la temperatura, tomando como parámetro de análisis el valor del primer momento, $\langle \nu \rangle$. En la figura 4.3 se representa el valor del primer momento en función de la temperatura. La variación de este parámetro refleja de forma más clara el desplazamiento batocrómico observado en los espectros de emisión de fluorescencia de la figura 4.1.

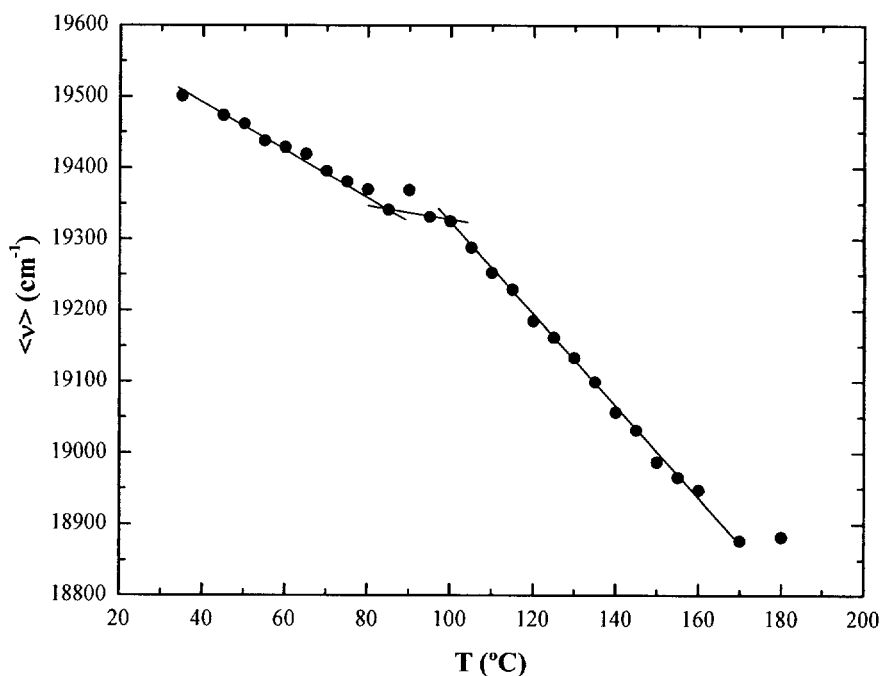


Figura 4. 3.- Representación del primer momento del espectro de emisión de fluorescencia, $\langle \nu \rangle$ (cm^{-1}) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en la muestra APTES-M-DNS-T.

En la figura 4.3 se pueden diferenciar con claridad tres zonas: (a) entre 30-85 $^{\circ}\text{C}$ se observa una disminución aproximadamente lineal de $\langle \nu \rangle$ con la temperatura; (b) entre 85-100 $^{\circ}\text{C}$ dicha disminución en $\langle \nu \rangle$ se hace prácticamente nula (c) por encima de 100 $^{\circ}\text{C}$ donde $\langle \nu \rangle$ vuelve a disminuir aproximadamente de manera lineal con la temperatura aunque ahora con mayor pendiente que en intervalo de bajas temperaturas.

En la región de bajas temperaturas entre 30-85 $^{\circ}\text{C}$ el polímero es un vidrio y por tanto, como se explicó anteriormente, la disminución paulatina con la temperatura puede atribuirse a una mayor población de los niveles vibracionales del estado fundamental.

En el intervalo comprendido entre 85-100 $^{\circ}\text{C}$, $\langle \nu \rangle$ permanece prácticamente constante. Este resultado sugiere que debe existir algún efecto opuesto, en términos de desplazamiento espectral, que compense al debido a un aumento en la población de niveles vibracionales (activación térmica). Este efecto podría ser debido al ya observado en disolución: un



desplazamiento hipsocrómico al aumentar la temperatura debido a cambios en las propiedades del disolvente (n y ϵ). Por consiguiente, en dicho intervalo térmico sí existen cambios considerables en las propiedades del medio que implicarían desplazamientos al azul en contra de la tendencia impuesta por la activación térmica, lo que justificaría la pequeñísima variación del valor de $\langle v \rangle$.

Finalmente, a temperaturas superiores a 100 °C, $\langle v \rangle$ vuelve a disminuir con la temperatura pero más rápidamente que en el primer intervalo. Este resultado sugiere una mayor estabilización del estado excitado. A temperaturas superiores a la T_g , el volumen libre del polímero es mayor, es decir disminuye la densidad y con ella se favorece el proceso de reorientación de dipolos (tiempos más cortos) en la matriz polimérica y, por tanto, la probabilidad de estabilización del estado excitado del DNS por acoplamiento dipolar [25].

Es de destacar que el intervalo de temperaturas en el cual $\langle v \rangle$ permanece prácticamente constante coincide con el intervalo en el cual la intensidad de fluorescencia sufre una disminución brusca, indicando que ambos parámetros son sensibles al mismo cambio del sistema (una transición térmica).

Teniendo en cuenta que la información, con carácter local, que proporciona el DNS anclado en la resina proviene exclusivamente del polímero epoxídico, el intervalo de cambio de los parámetros fotofísicos estudiados debería proporcionar una información equivalente a la que se puede obtener mediante cualquier técnica clásica como la calorimetría diferencial de barrido, DSC. Por tanto, una confirmación de que la transición observada corresponde con la denominada transición vítrea podría ser, realizar un experimento de medida de la misma mediante DSC.

En la figura 4.4 se representa la traza de DSC obtenida para la muestra APTES-M-DNS-T. Se observa que el salto del termograma asignado a la transición vítrea aparece entre 85 y 120 °C, siendo el valor del punto de inflexión $T_g = 107$ °C. Cabe destacar, por tanto, la extraordinaria concordancia entre los resultados obtenidos mediante fluorescencia y DSC, confirmándose de nuevo que los cambios bruscos observados en la fluorescencia del DNS

anclado a la matriz epoxídica al variar la temperatura pueden asignarse a una verdadera transición vítrea.

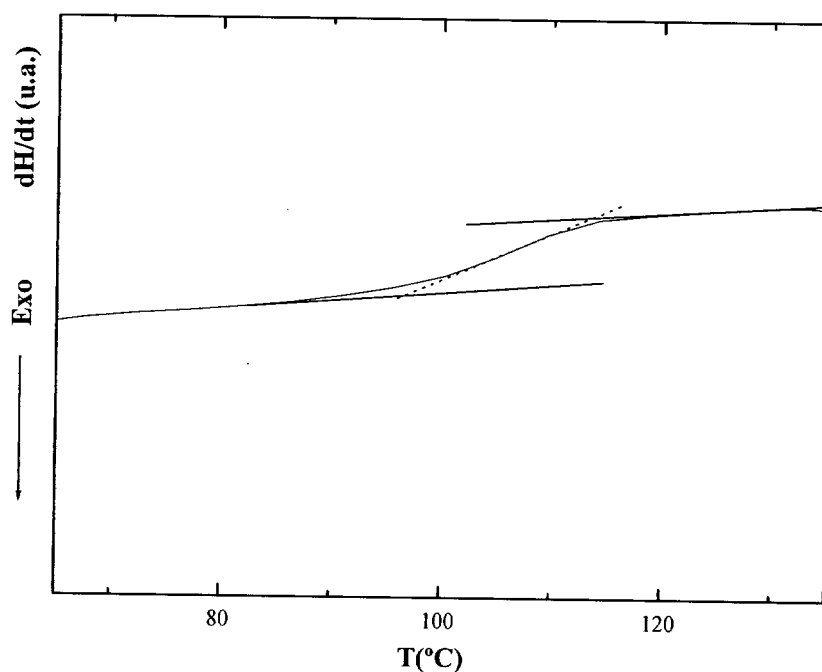


Figura 4. 4.- Termograma correspondiente a la muestra APTES-M-DNS-T.

Los valores obtenidos por DSC, parecen estar desplazados hacia temperaturas ligeramente superiores a los obtenidos mediante la técnica de fluorescencia. Sin embargo, es posible racionalizar este comportamiento teniendo en cuenta que la T_g del material (determinada a partir de barridos de calentamiento), varía con la velocidad de barrido con la ecuación de Kissinger [29, 30].

4.2.- Comparación entre las transiciones térmicas en la matriz y en la interfase.

En la figura 4.5 se compara la variación del logaritmo neperiano de la intensidad integrada frente a la inversa de la temperatura absoluta para dos muestras de material compuesto sílice/epoxi (en ambos casos la sílice se recubrió con APTES). En una de las muestras el marcador se ancló en la matriz (APTES-M-DNS-T) y en la otra en la región de acoplamiento (interfase sílice/epoxi, APTES-S-DNS-T). Se puede observar que cuando el marcador se sitúa en la interfase la intensidad integrada de fluorescencia disminuye de manera prácticamente homogénea, sin saltos bruscos, al aumentar la temperatura. Aunque, una observación mucho más detallada parece reflejar la aparición de una ligerísima discontinuidad en el intervalo que va desde 60 °C hasta 100 °C. Por otra parte, cuando el fluoróforo esta anclado a la matriz, sí que se observa un salto brusco en la variación de la intensidad de fluorescencia con la temperatura. En ambos casos, los cambios observados pueden ser debidos a la transición vítrea, según se explicó con anterioridad para el caso representado en la figura 4.3. No obstante, estos resultados sugieren que la medida de la intensidad de fluorescencia no parece ser un método eficiente para obtener transiciones térmicas en la interfase de este tipo de sistemas. De hecho, este método no elimina las variaciones de intensidad debidas a factores externos como pueden ser entre otros: intensidad de la lámpara, alineamiento óptico, área de excitación,...

En la figura 4.6, se compara, para las dos muestras anteriores, el comportamiento en función de la temperatura, en términos de $\langle v \rangle$. Se puede observar que el perfil de las curvas es independiente de la localización del marcador fluorescente, observándose un intervalo de temperaturas en ambos casos para el cual el primer momento apenas cambia. Dicho intervalo de temperaturas se puede asignar a las transiciones vítreas correspondientes según lo observado en la figura 4.4.

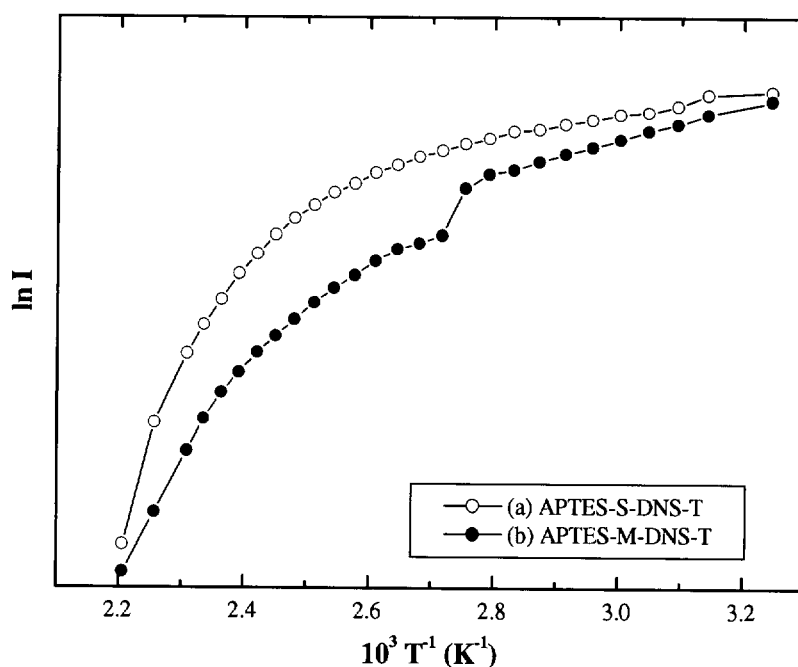


Figura 4. 5.- Logaritmo neperiano de la intensidad integrada de fluorescencia frente a la inversa de la temperatura absoluta para dos muestras de material compuesto (sílice/epoxi): a) con el marcador en la interfase (APTES-S-DNS-T) y b) con el marcador en la matriz (APTES-M-DNS-T)

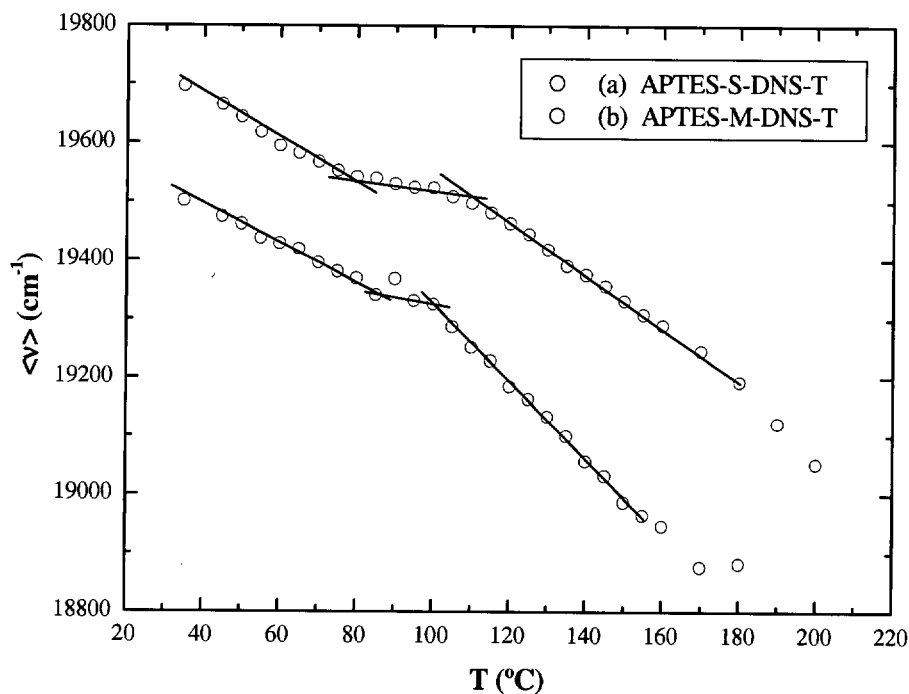


Figura 4. 6.- Primer momento, $\langle v \rangle$, en función de la temperatura para dos muestras de material compuesto: a) dansilo anclado a la interfase (APTES-S-DNS-T) y b) dansilo anclado a la matriz (APTES-M-DNS-T).

En la tabla 4.1 se muestran, para las distintas muestras estudiadas, los valores de límite temperatura en el intervalo en el cual el valor del primer momento permanece constante con T. Se puede observar que:

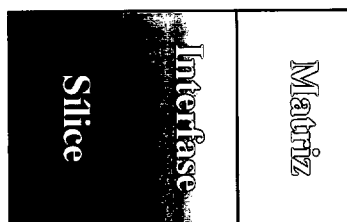
- a) En promedio, la transición ocurre a mayor temperatura cuando el DNS se encuentra localizado en la interfase que cuando lo está en la matriz.
- b) El intervalo en el cual aparece la transición es mayor en el caso de que el marcador fluorescente se encuentre en la interfase.

Tabla 4. 1.-Limites de estabilización del parámetro $\langle v \rangle$ obtenidos por fluorescencia y valores de T_g determinados por DSC.

MUESTRA	$T_{inicio}-T_{fin}$ (°C)	T_g (°C)
APTES-S-DNS-T	80-108	97
APTES-M-DNS-T	85-100	107
APDES-S-DNS-T	90-115	97

La primera observación sugiere que la región interfacial debe ser ligeramente más rígida que la de la matriz. La segunda observación podría ser un indicativo de una mayor heterogeneidad interfacial. Este resultado se podría justificar si se considera el modelo de interpenetración de cadenas (apartado 2.1.3, esquema 2.3) como mecanismo de adhesión refuerzo-matriz. Por tanto, a lo largo de la región de acoplamiento el DNS se encontrará en distintos entornos (con mayor o menor rigidez y/o polaridad) dependiendo del grado de penetración de las cadenas de la matriz en la red entrecruzada de silano.

El esquema 4.2 ilustra el modelo de interpenetración de cadenas. El gradiente de colores podría reflejar el gradiente de interpenetración de cadenas, y por tanto el gradiente de entornos distintos para el DNS (diferentes longitudes de onda en la emisión). Existen evidencias experimentales de que a lo largo de la interfase existen variaciones de estructura y composición [31-33] evidenciando esa heterogeneidad que se ha comentado.



Esquema 4. 2.- Esquema explicativo del modelo de redes interpenetradas (IPN).

Por otra parte como puede observarse en la figura 4.6, la curva correspondiente a la muestra APTES-S-DNS-T se encuentra por encima de la curva obtenida para la muestra APTES-M-DNS-T. Es decir la energía de la banda de emisión fluorescente es mayor cuando el fluoróforo está anclado a la región de acoplamiento, independientemente de la temperatura.

Dos argumentos podrían utilizarse para explicar este resultado: i) mayor rigidez interfacial, haciendo menos efectivo el acoplamiento dipolar (emisión al azul) y ii) menor polaridad en la interfase lo que daría lugar a una menor estabilización del estado excitado por interacción dipolar (emisión al azul).

El primer argumento está en concordancia con el resultado obtenido a partir de la región de temperaturas en la cual el primer momento permanece constante, en cuanto a la transición vítrea.

Para confirmar el segundo argumento, y, también a favor de los resultados obtenidos sería necesario realizar la estimación de algún parámetro que dé idea de la polaridad del medio en el cual se puede hallar inmerso el DNS. Una forma de tener una idea comparativa sobre las polaridades tanto de la región de acoplamiento como de la matriz epoxídica puede ser en términos del parámetro de solubilidad. En general, un mayor valor del parámetro de solubilidad es indicativo de mayor polaridad [34]. Una manera de estimar los parámetros de solubilidad es mediante el empleo del método de contribución de grupos. Se ha estimado el parámetro de solubilidad para la matriz (DGEBA) y para un recubrimiento polisiloxánico

(APTES) obteniéndose unos valores de $\delta_{\text{DGEBA}} = 21\text{MPa}^{1/2}$ para el DGEBA y $\delta_{\text{POLI-APES}} = 17\text{MPa}^{1/2}$ para el polisiloxano procedente de APTES. Según esta estimación, el fluoróforo se encontraría en un entorno más polar al estar anclado a DGEBA. Por tanto, en el DGEBA debería existir una mayor estabilización del estado excitado debido a una mayor interacción dipolar entre el dipolo del DNS en estado excitado y los dipolos de los grupos que lo rodean. Este mecanismo de estabilización también justificaría el hecho observado en la figura 4.6 de que la emisión desde la matriz siempre esté desplazada hacia el rojo respecto de la emisión desde la interfase.

4.3.- Estudio de transiciones térmicas en la interfase de los materiales compuestos. Efecto del recubrimiento.

En este apartado se comparan los resultados obtenidos para dos muestras de material compuesto en las que el DNS está anclado a la interfase. Las diferencias en la interfase creada, se deben al tipo de silano empleado para recubrir las partículas de sílice que constituyen el refuerzo.

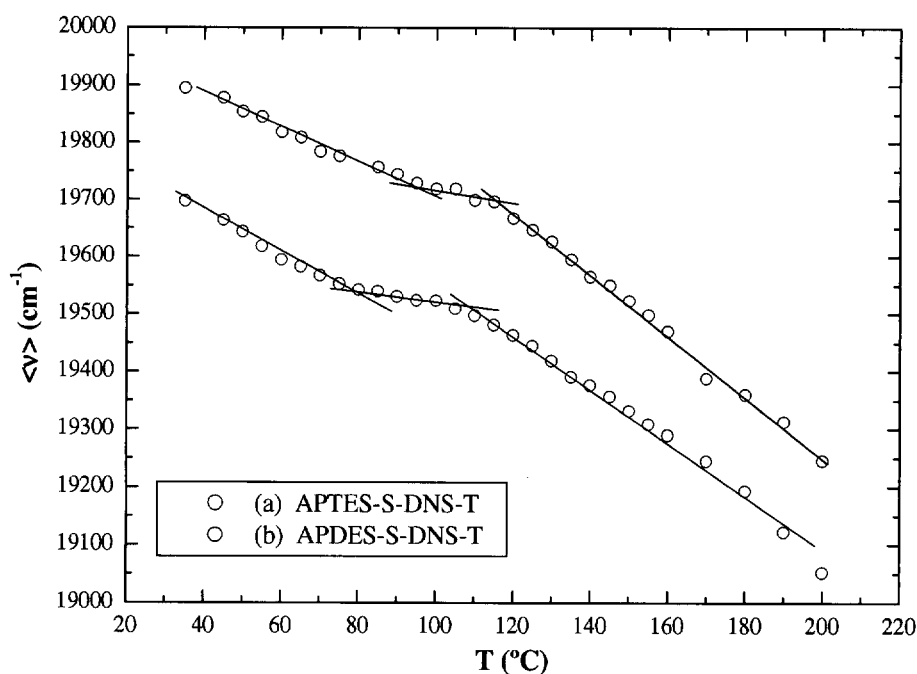


Figura 4. 7.- Variación del primer momento, $\langle v \rangle$, en función de la temperatura para dos muestras de material compuesto marcadas en la interfase. (a) APTES-S-DNS-T y (b) APDES-S-DNS-T.

En la figura 4.7 se representa a modo de comparación el valor del primer momento frente a la temperatura para dos muestras con el DNS anclado a la interfase: (a) APTES-S-DNS-T (sílice silanizada con APTES) y (b) APDES- S-DNS-T (sílice silanizada con APDES).

En ambos casos se observa el mismo perfil en todo el intervalo de temperaturas. El valor de $\langle v \rangle$, cuando el recubrimiento de la sílice se realiza con APTES es menor, independientemente de la temperatura, que cuando el recubrimiento se realiza con APDES. Estas diferencias ahora, pueden justificarse casi exclusivamente en términos de rigidez. El hecho de que los silanos empleados posean una estructura química muy parecida, implica que las contribuciones debidas a polaridad deben ser muy similares. Por consiguiente, el marcador se encontraría en un entorno más rígido en los recubrimientos con poli-APDES.

De la figura 4.7 también se puede extraer el valor de la T_g para las dos muestras a partir de intervalo de temperaturas en el cual el valor del primer momento permanece constante (tabla 4.1). Se puede observar que: i) en promedio, la T_g obtenida con un recubrimiento de APTES (80-108 °C) es inferior a la obtenida con un recubrimiento de APDES (90-115 °C) y ii) el intervalo térmico en el que el primer momento permanece constante es aproximadamente igual para las dos muestras. La primera observación debe ser un indicativo de una mayor flexibilidad para la interfase generada con APTES, lo cual está de acuerdo con el siempre menor valor del primer momento para esta muestra. La segunda observación sugiere que en ambos casos la heterogeneidad asociada a la interfase se manifiesta y en grado similar en los dos recubrimientos.

El APTES (monómero trifuncional) debería de generar una capa polisiloxánica más entrecruzada en la superficie de las partículas de sílice que el APDES, con doble funcionalidad. En general una mayor densidad de entrecruzamientos implica mayor rigidez. Sin embargo, los resultados obtenidos parecen indicar lo contrario. Una posible explicación de los resultados obtenidos podría ser que mayor densidad de entrecruzamiento no implica, en este caso, mayor rigidez, sino solamente mayor cantidad de agente de acoplamiento, dando lugar a una estructura más abierta [35, 36].

Otra posible explicación de los resultados obtenidos podría basarse en la suposición de un mayor grado de interpenetración de cadenas en el caso de superficies recubiertas con APDES. Una menor densidad de entrecruzamientos en la región de acoplamiento puede favorecer la penetración de las cadenas con grupos epoxi, facilitando por tanto la reacción de dichos grupos con las aminas del polisiloxano y a la vez generando una red silano-epoxi más entrecruzada y de mayor rigidez.

Otro parámetro fotofísico de interés para estudiar procesos de relajación en polímeros podría ser la anchura a media altura, FWHB, de la banda de emisión fluorescente. En la figura 4.8 se representa la variación de este parámetro en función de la temperatura, incluyéndose los resultados del análisis para las muestras con el marcador en la interfase (APTES-S-DNS-T y APDES-S-DNS-T). En la muestra con el marcador en la matriz no se observó variación en este parámetro, observándose una gran dispersión de los datos.

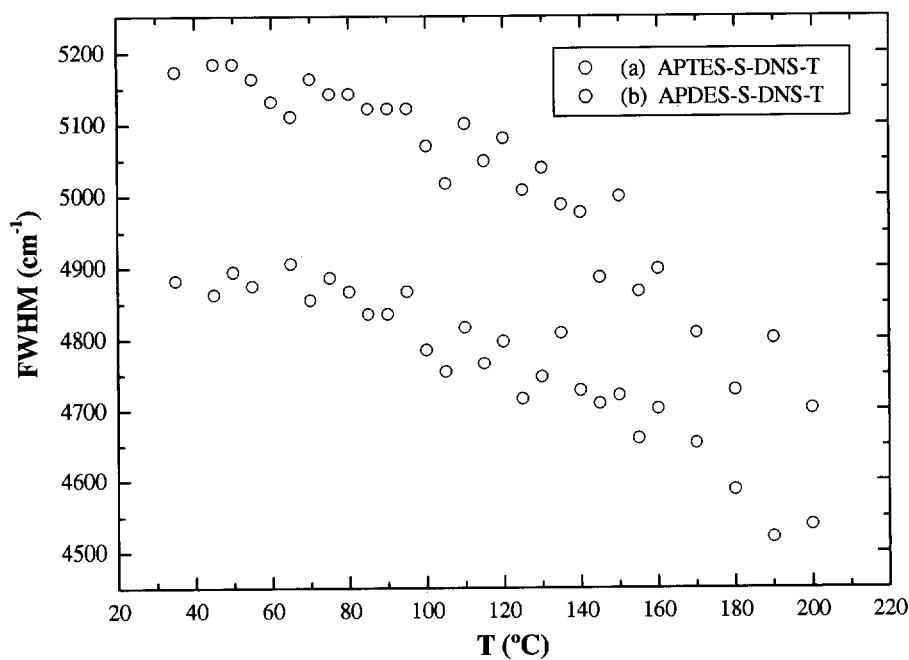


Figura 4. 8.- Variación de la anchura media con la temperatura en las muestras: (a) APTES-S-DNS-T y (b) APDES-S-DNS-T.

Se observa un primer tramo (entre 30-100 °C) en el que la FWBM se mantiene prácticamente constante y, un segundo (entre 100-200°C) en el que se observa una

disminución continua. El punto de cambio de pendiente podría asignarse a la transición vítrea de la matriz polimérica (110 °C, [37, 38]). Este parámetro proporciona información acerca de la heterogeneidad de entornos en la muestra. Los resultados muestran una tendencia constante en el primer tramo, cuando la matriz polimérica es rígida, y luego una disminución. Este resultado parece ser contradictorio con lo que se obtuvo en los estudios en disolución, sin embargo, lo que parece sugerir, es que cuando el polímero es menos rígido, los entornos locales de los distintos cromóforos son más parecidos entre sí debido a la mayor movilidad de la matriz.

Para concluir este estudio se realizaron medidas por DSC de la transición vítrea de todas las muestras preparadas. Los barridos se hicieron entre 35-200 °C/min a una velocidad de 20 °C/min. Con objeto de establecer una comparación entre las dos técnicas empleadas en este estudio, se recogen los resultados de los intervalos de cambio del parámetro $\langle v \rangle$ frente a la temperatura obtenidos por fluorescencia junto con la transición vítrea determinada por DSC para cada una de las muestras. Entre todos los parámetros fotofísicos estudiados (intensidad integrada, $\langle v \rangle$ y anchura a media altura) se ha elegido $\langle v \rangle$ para hacer el estudio comparativo porque ha resultado ser el parámetro más sensible a los cambios experimentados por la muestra, tanto cuando el marcador está en la matriz como cuando está en la interfase.

Los resultados que aparecen en la tabla 4.1 indican que existe un buen acuerdo entre las dos técnicas empleadas. El análisis por DSC proporciona unas temperaturas de transición vítrea superiores a las determinadas por la técnica de fluorescencia. Este resultado no es contradictorio, pues no hay que olvidar que la información que proporcionan cada técnica es distinta, pero complementaria. La técnica de DSC, proporciona información sobre las propiedades del material compuesto global, como así se puede observar a partir de los valores de la tabla. Prácticamente, no existen grandes diferencias cuando el marcador se encuentra en la matriz o en la interfase. Por otra parte es importante mencionar que la fluorescencia proporciona información a nivel muy local, por lo que las diferencias obtenidas en las temperaturas de cambio mediante ambas técnicas pueden ser debidas a que

el comienzo de la movilidad de las cadenas de polímero se detecta antes por fluorescencia que por DSC.

En cuanto a los resultados obtenidos por fluorescencia, se puede observar que la temperatura de inicio del cambio es mayor en el APDES-S-DNS-T, que en el APTES-S-DNS-T, y que el intervalo de cambio cuando el marcador está en la matriz es menor que cuando se encuentra en la interfase. La primera observación, estaría de acuerdo con la mayor rigidez del APDES a nivel interfacial, ya observada en otros trabajos previos [35, 36], mientras que la segunda, podría estar relacionada con una menor heterogeneidad de entornos distintos en los que se encuentra el marcador en la matriz.

REFERENCIAS

- [1] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Capítulo 4, Marcell Decker, (2002).
- [2] S. A. Kumar, S. Thomas, M. G. Kumaran, *Polymer*, 38, 4629 (1997).
- [3] W. W. Zaho, X. G. Zhong, L. Yu, Y. F. Zhang, J. Z. Sun, *Polymer*, 35, 3348 (1994).
- [4] G. Dublek, Th. Lüpke, J. Stejny, M. A. Alam, M. Arnold, *Macromolecules*, 33, 990 (2000).
- [5] R. F. Brady, J. M. Charlesworth, *Progress in Organic Coatings*, 24, 1 (1994).
- [6] C. C. White, K. B. Migler, W. L. Wu, *Polymer Engineering and Science*, 41, 1497 (2001).
- [7] J. L. Lenhart, J. H. van Zante, J. P. Dunkers, R. S. Parnas, *Macromolecules*, 34, 2225 (2001)
- [8] Y. Hou, A. M. Bardo, C. Martínez, D. A. Higgins, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 212 (2000).
- [9] T. D. Z. Atvars, E. Sabadini, S. M. Franchetti, *European Polymer Journal*, 29, 1259 (1993).
- [10] M. Talhavini, T.D.Z. Atvars, O. Schurr, R.G. Weiss, *Polymer*, 39, 3221 (1998).
- [11] M. R. Vigil, J. Bravo, T. D. Z. Atvars, J. Baselga, *Macromolecules*; 30, 4871 (1997).
- [12] C. J. Ellison, S. D. Kim, D. B. Hall, J. M. Torkelson, *The European Physical Journal E*, 8, 155 (2002).
- [13] B. Wang, W. Gong, W. H. Liu, Z. F. Wang, N. Qi, X. W. Li, M. J. Liu, S. J. Li, *Polymer*, pruebas de imprenta.
- [14] V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser, (1994).
- [15] M. H. Klopffer, L. Bolobza, L. Monnerie, *Polymer*, 39, 3445 (1998).
- [16] W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 25, 971 (1986).
- [17] A. A. Ayuk, W. Rettig, E. Lippert, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 85, 553 (1981).
- [18] F. Volmer, W. Rettig, E. Birckner, *Journal of Fluorescence*, 4, 65 (1994).
- [19] S. Fery-Forgues, J. P. Fayet, A. López, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 70, 229 (1993).

- [20] Enrique Fernández Salvador, Síntesis y estudio fotofísico de sondas y marcadores fluorescentes. Seguimiento de procesos de fotopolimerización y fotodegradación. Aplicación en adhesivos. Tesis doctoral. U.C.M.-C.S.I.C. Madrid (2001).
- [21] P. Suppan, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A. Chemistry*, 50, 293 (1993).
- [22] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, (1997).
- [23] K. Ficht, K. Fisher, H. Hoff, C.D. Einsenbach, *Makromolecular Chemistry, Rapid Communications*, 14, 515 (1993).
- [24] R.S. Becker, *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*, Capítulos 4 y 10, Wiley Interscience, New York (1980).
- [25] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1999).
- [26] J. F. Bristow, D. S. Kalika, *Polymer*, 38, 287 (1997).
- [27] G. Beaucage, R. Composto R. S. Stein, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 361, 319 (1993).
- [28] A. P. Dorado, *Movilidad de nudos en una red*. Tesis doctoral, C.C. Químicas, U.N.E.D. (1995).
- [29] H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29, 1702 (1957).
- [30] S. Tarifa, A. Bouazizi, *Journal of Thermal Analysis*, 48, 297 (1997).
- [31] J. González-Benito, *Polymer*, enviado. (2003)
- [32] G. van Assche, B. van Mele, *Polymer* 43, 4605 (2002).
- [33] F. R. Jones, *Key Engineering Materials*, 116-117, pp. 41-60, (1996).
- [34] *Polymer Handbook*, Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, New York (1999).
- [35] J. González-Benito. *Modificación superficial de fibras de vidrio. Microestructura, propiedades y degradación*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (1999).
- [36] J. González-Benito, A. J. Aznar, A. Maçanita, J. Baselga, *Boletín de la Sociedad española de cerámica y vidrio*, 39, 396 (2000).
- [37] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, L. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 8, 1357 (1970).
- [38] M. L. Huang, J. C. Williams, *Macromolecules*, 27, 7423 (1994).

CAPÍTULO 5

SEGUIMIENTO DE CURADOS EN MATERIALES COMPUESTOS.

CAPÍTULO 5: SEGUIMIENTO DE CURADOS EN MATERIALES COMPUESTOS.

5.1.- SEGUIMIENTO DE CURADOS EN MATERIALES COMPUESTOS. FT-NIR Y DSC

Las técnicas más comúnmente empleadas para realizar estudios cinéticos de curados de resinas epoxi FTIR [1, 2] y DSC [3, 4], dan información sobre cinéticas químicas. Sin embargo, desde un punto de vista industrial probablemente sea más interesante tener información acerca de cuándo se va alcanzar a una determinada temperatura un determinado estado con unas propiedades físicas concretas, por ejemplo una temperatura de transición vítrea máxima.

En los estudios por espectroscopía FTIR en el rango cercano (FT-NIR), generalmente la banda de combinación tensión y flexión del grupo oxirano a 4530 cm^{-1} , se emplea para realizar el seguimiento de procesos de curado en resinas epoxi [5]. En el caso de utilizar DSC y para este mismo tipo de sistemas, se ha realizado tanto estudios dinámicos como isotermos [6, 7]. Sin embargo, los métodos de DSC, no son adecuados para realizar análisis en tiempo real y además con carácter no destructivo.



Por otro lado, estas técnicas proporcionan información global del sistema y no a escala local como pudiera ser una interfase. En el campo de los materiales compuestos uno de los aspectos críticos es conocer el curado en la interfase y, si es posible, proponer algún modelo cinético que permita hacer predicciones.

La fluorimetría es, en general, una técnica muy sensible y no-destructiva, que, con la incorporación de un sistema óptico adecuado formado por una fibra óptica bifurcada [8, 9], permite realizar medidas in-situ y en tiempo real. Por tanto, esta técnica parece ser adecuada para realizar el seguimiento de curados de distintos sistemas poliméricos [10, 11].

El empleo de la respuesta fluorescente de sondas y marcadores se ha convertido en una herramienta muy potente para seguir cambios de polaridad y rigidez en su entorno más inmediato [10-14]. Algunos trabajos proponen que el aumento de la microviscosidad del medio produce un descenso de la velocidad de decaimiento no radiativa y consecuentemente un aumento en el rendimiento cuántico de fluorescencia [14]. Otros, emplean el aumento de intensidad de fluorescencia que proviene de cambios químicos en el entorno del fluoróforo.

Así, en este capítulo, se va a realizar el seguimiento del proceso de curado en materiales compuestos empleando dos grupos de técnicas de análisis: i) FT-NIR y DSC, que proporcionan información global del sistema, y, ii) fluorescencia, que permitirá estudiar el curado en la matriz y en la interfase de los materiales compuestos seleccionados.

5.1.1.- FT-NIR y DSC. Curados en materiales compuestos reforzados con microfibras de sílice.

El seguimiento de la reacción de curado por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se hizo en la región del infrarrojo cercano ($10000-4000\text{ cm}^{-1}$). El avance de la reacción de curado en cada instante se obtuvo a partir de la integración de la banda de combinación de tensión y flexión del anillo oxirano (centrada a 4530 cm^{-1}), tomando como banda de referencia la banda de combinación de dos modos de vibración de tensión (CH y C=C) del anillo aromático, que aparece centrada a 4623 cm^{-1} . Esta banda se empleó para minimizar los efectos debidos al cambio en el índice de refracción y a la contracción

volumétrica que se produce en la muestra por efecto de la reacción de curado [5]. Puesto que la concentración de grupos epoxi está directamente relacionada con el área de la banda de absorción del anillo oxiránico mediante la ley de Lambert-Beer, teniendo en cuenta la ecuación (2.1) se puede calcular el grado de conversión epoxi según la expresión:

$$\alpha_{\text{epoxi}} = 1 - \frac{(A_{e,t} / A_{r,t})}{(A_{e,0} / A_{r,0})} \quad (2.3)$$

donde $A_{e,0}$, $A_{e,t}$, son las áreas de las bandas epoxi en el instante inicial $t = 0$ y a un tiempo $t = t$, de la reacción, y $A_{r,0}$ y $A_{r,t}$, son las correspondientes áreas de la banda que se toma como referencia en esos mismos instantes de tiempo. En la figura 5.1 se muestra la evolución temporal del espectro infrarrojo en el rango cercano para una muestra de material compuesto sílice (recubierta con APTES)-DGEBA/EDA. En ella, se han señalado con flechas la banda del grupo epoxi, a 4530 cm^{-1} , la banda de referencia combinación de los $\text{C}=\text{C}$ y de los $\text{C}-\text{H}$ del anillo aromático (4620 cm^{-1}), y la banda correspondiente a los grupos amino primario, centrada a 4940 cm^{-1} [2, 5].

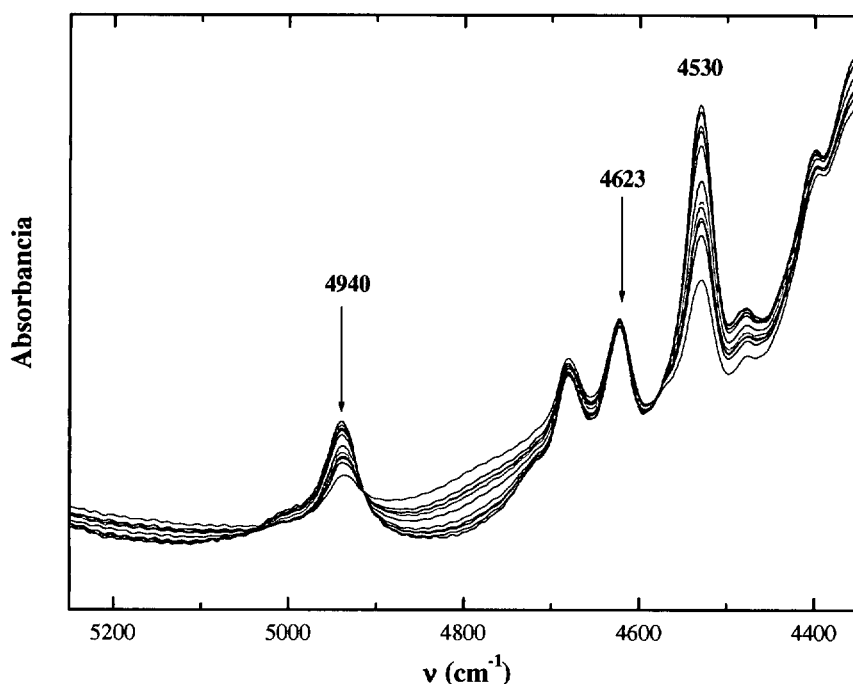


Figura 5.1.- Representación de la variación temporal del espectro FT-NIR durante el curado isoterma a 40°C de la muestra APTES-IR.

En la figura 5.2 se representa la conversión epoxi, α_{epoxi} , frente al tiempo a las temperaturas de estudio (40, 50, 60 y 70 °C) para el sistema, DGEBA/EDA/sílice (20% wt) en el que la sílice se modificó con APDES.

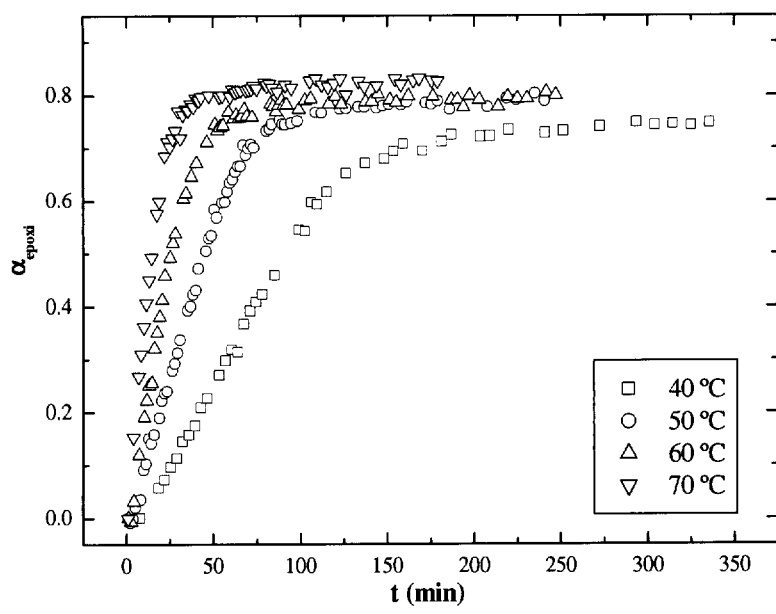


Figura 5.2.- Representación de la conversión epoxi, α_{epoxi} , en función del tiempo para la muestra APDES-IR, a diferentes temperaturas: 40, 50, 60 y 70°C.

El análisis cinético se realizó a partir de la evolución del avance de reacción en términos de la desaparición de los grupos epoxi (conversión epoxi, α_{epoxi}). Para ello, se ha considerado que el proceso de curado puede describirse por una ecuación cinética de tipo general como la ecuación 2.9 (véase fundamentos). Integrando la ecuación 2.9 para una conversión dada, se puede escribir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \qquad \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k dt \qquad (5.2)$$

$$t = B/k \qquad (5.3)$$

donde **B** es una constante ($B = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha)$) y **k** es la constante cinética aparente que se supone con una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius. Sustituyendo **k** en la

ecuación (5.3) por la expresión que la relaciona con la temperatura y tomando logaritmos neperianos se llega a la siguiente expresión:

$$\ln t = C + E_a/RT \quad (5.4)$$

donde C es una constante, R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y E_a la energía de activación del proceso. Por tanto, a partir de la representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta, para un grado de conversión constante, se debería obtener una línea recta de cuya pendiente se calcularía un valor de energía de activación aparente. En la siguiente figura, se recoge, a modo de ejemplo, una de las representaciones de Arrhenius obtenidas, en concreto, para la muestra de APTES. Para el resto de muestras estudiadas se obtuvieron representaciones similares, pudiéndose ajustar los datos en todos los casos a líneas rectas con correlaciones de 0,99.

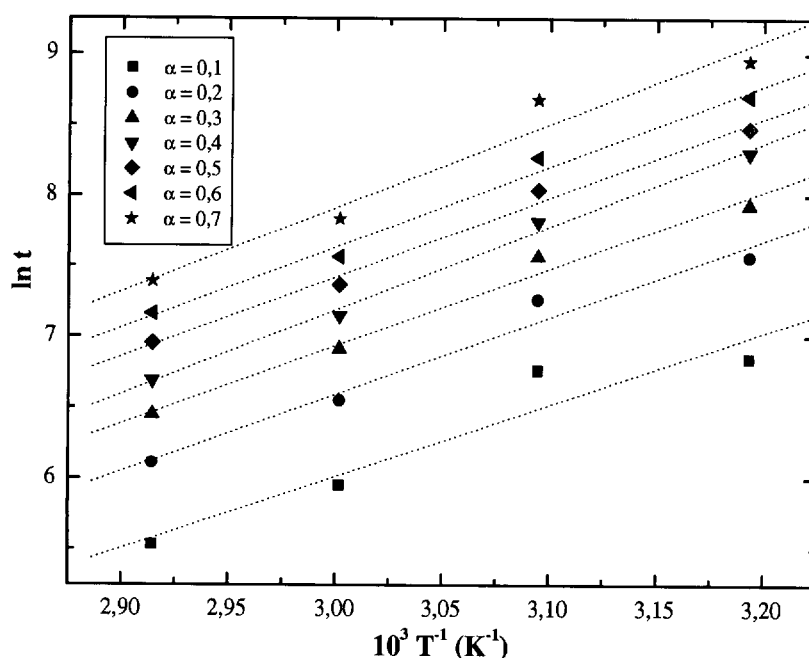


Figura 5.3.- Representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta para distintos grados de conversión epoxi en la muestra APTES- IR..

En la figura anterior se aprecia cómo la pendiente de las rectas es prácticamente la misma, dicho resultado sugiere que el mecanismo de reacción no cambia durante todo el proceso de curado. Las energías de activación aparentes, que se recogen en la tabla 5.1, se calcularon a partir de las pendientes de estas representaciones. Para cada conversión estudiada el valor de energía de activación obtenido es prácticamente el mismo, siendo la media 47 ± 2 . En la tabla 5.1, al igual que en la figura 5.3, se puede observar cómo el dato correspondiente a una conversión de 0,1 se desvía ligeramente de la tendencia general. Una explicación es que durante los primeros instantes de termostatización de la mezcla de reacción puede no ser perfectamente homogénea. Por este motivo el dato correspondiente a $\alpha = 0,1$ no se ha considerado en el cálculo de las energías de activación promedio.

Tabla 5 1.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) de las muestras APTES-IR y APDES-IR.

α	Ea(APTES-IR) (kJ/mol)	Ea(APDES-IR) (kJ/mol)
0,1	42	--
0,2	45	60
0,3	45	58
0,4	49	56
0,5	47	54
0,6	47	53
0,7	49	56
Media	47 ± 2	56 ± 3

Horie y colaboradores [15] determinaron por DSC una energía de activación de 53,9 kJ/mol (12,9 kcal/mol) para el sistema DGEBA-EDA. Varma [16] encontró un valor de 56 kJ/mol, comprobando que la dependencia del valor de la energía de activación del proceso con el endurecedor empleado era muy pequeña. Los resultados de la tabla sugieren que el tratamiento superficial de la sílice con APTES disminuye la energía de activación global del proceso de curado con respecto a la modificada con APDES, más próxima a la del sistema modelo (DGEBA-EDA sin refuerzo).

En principio, debido a la baja proporción de silano en la mezcla de reacción, no se esperan grandes diferencias en el curado por efecto del tipo de recubrimiento. Sin embargo, estos resultados sugieren que hay un efecto en el curado con el recubrimiento empleado. Recordando los resultados de la parte experimental correspondientes al TGA (apartado 3.2), se observa que el APTES es el recubrimiento que mayor pérdida en peso de agua presenta después de la sílice. Si tenemos en cuenta que este tipo de reacciones de curado (diepoxi-diamina), pueden estar catalizadas por grupos nucleófilos como por ejemplo los grupos hidroxilo (§ apartado 2.1.2, esquema 2.2.A), en el caso concreto de este sistema, puede ser importante. Recordemos que la sílice empleada presenta una superficie específica de unos $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (§ apartado 3.2). Por tanto, estos datos parecen apuntar a un efecto catalítico debido a una mayor cantidad de grupos hidroxilo en el medio de reacción.

Otra forma de representar los resultados obtenidos mediante el método anterior es a partir de la representación de la conversión frente al logaritmo neperiano del tiempo a cada temperatura de curado. Remitiendo al lector a las ecuaciones (2.18-2.21) del capítulo de fundamentos, a partir de esta representación, se puede definir un factor de desplazamiento, $A(T)$, a una conversión constante y con respecto a una temperatura de referencia. Dicho factor, viene dado por: $A(T) = \ln(t_{70^\circ\text{C}}) - \ln(t_T)$, donde se ha tomado como temperatura de referencia 70°C . La representación de la conversión frente al logaritmo neperiano del tiempo a cada temperatura, desplazadas por correspondiente factor, permite llegar a la representación de la curva maestra.

En la figura 5.4, se ha representado la curva maestra obtenida al aplicar el factor de desplazamiento a los datos anteriores para la muestra APDES. El buen solapamiento de las curvas confirma la suposición la reacción puede describirse mediante un proceso de tipo Arrhenius, con una única energía de activación (que implica una única reacción o varias con energías de activación muy próximas entre sí).

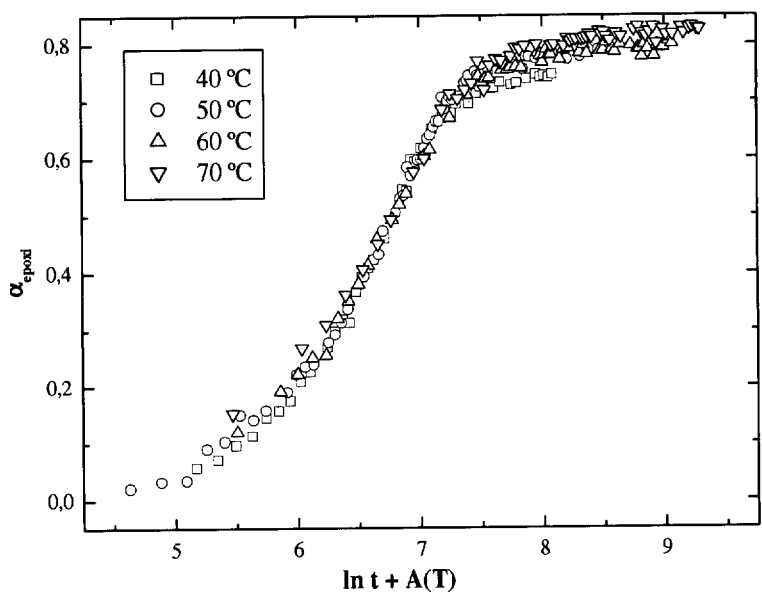


Figura 5.4.- Representación de la curva maestra obtenida desplazando la representación de α frente al $\ln t$ un factor constante $A(T) = \ln(t_{70^{\circ}C}) - \ln(tT)$, de la muestra de APDES-IR.

Por otra parte, con objeto de comprobar el efecto en la cinética de curado de la presencia del marcador en el sistema de estudio, se ha realizado el correspondiente estudio cinético a las mismas temperaturas que en el caso anterior para: i) muestras con el marcador en la matriz (APTES-M-Py) y ii) muestras con el marcador en la interfase (APTES-S-Py). Dichos estudios se realizaron empleando APTES como recubrimiento y cloruro de 1-pirenosulfonilo (PSC) como marcador. En este punto es importante remitir al lector al marcaje de las muestras con pireno (apartado 3.3.3).

En la tabla 5.2 aparecen recopilados todos los resultados de los estudios cinéticos realizados para cada uno de los sistemas empleando el mismo método de análisis. Los valores de las energías de activación obtenidos también están dentro del rango de valores que se suelen obtener para sistemas diepoxi-diamina sin refuerzo (entre 46-58 kJ/mol) [15-17]. Debido a la ligera desviación en los valores de la energía de activación para la conversión de 0,1, éste dato no se ha considerado en el cálculo del valor medio.

Tabla 5. 2.- Energías de activación (kJ/mol) calculadas por FTIR para las muestras APTES-M-Py y APTES-S-Py.

α	APTES-M-Py	APTES-S-Py
0,1	53	37
0,2	46	46
0,3	46	52
0,4	47	53
0,5	51	54
0,6	--	55
Media	48 ± 2	52 ± 4

Estos resultados parecen indicar que existen ligeras diferencias en el curado del material compuesto cuando el marcador (en este caso PSC) se encuentra en la matriz o en la interfase. Cuando el marcador está en la matriz, el valor de la energía de activación obtenido coincide con el obtenido en ausencia de marcador (véase tabla 5.1). Sin embargo, cuando éste se encuentra en la interfase, el valor de la energía de activación aumenta hasta igualarse prácticamente con el obtenido para la muestra de APDES sin marcador (56 kJ/mol). Este resultado parece apuntar a una modificación del recubrimiento y de la interfase generada por efecto de la introducción del fluoróforo. En el caso anterior, los resultados se habían justificado a partir del distinto carácter hidrofílico de las superficies modificadas con APTES o con APDES. El ligero aumento en la energía de activación observado en la muestra APTES-S-Py, parece indicar que el anclaje del pireno directamente al silano (APTES) modifica apreciablemente su carácter hidrófilico.

Adicionalmente, también se hizo un estudio del curado por DSC para la muestra de APTES-S-Py a tres velocidades distintas de barrido: 2, 5 y 10 °C/min. En la figura 5.5, se muestran los termogramas obtenidos a las distintas velocidades de barrido.

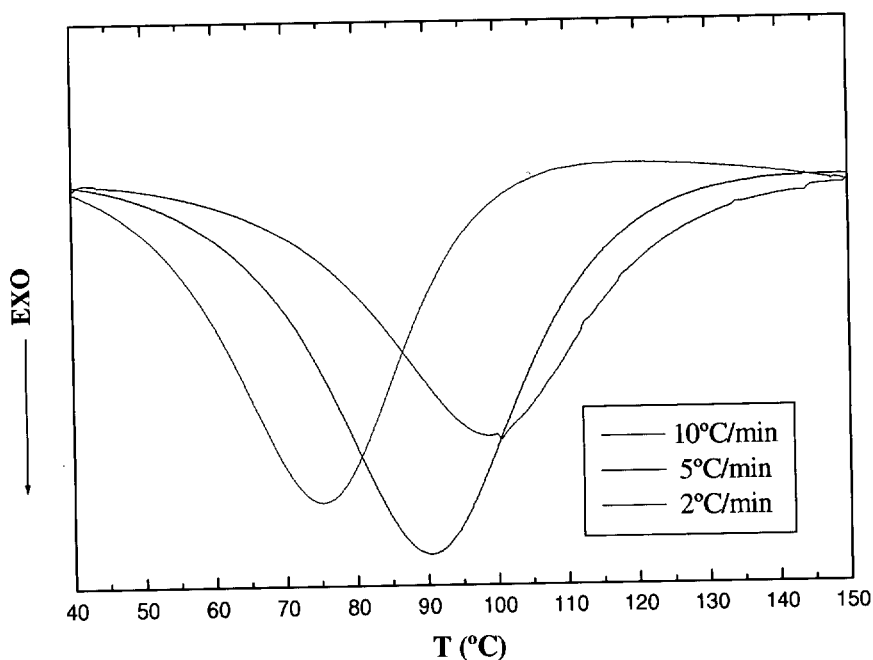


Figura 5.5.- Termogramas de DSC a 2, 5 y 10 °C/min de la muestra APTES-S-Py.

El análisis del proceso de curado a distintas velocidades de barrido, se realizó empleando el método de Kissinger [18]. En este método se considera una ecuación de velocidad general (2.9). Derivando α y T con respecto al tiempo resulta:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (2.8)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = A f'(\alpha) e^{-E_a/RT} + E_a \beta / RT_p^2 \quad (5.1)$$

donde β es la velocidad de barrido (°K/min) y se hace cero en el máximo, obteniéndose la ecuación (5.2). Linealizando esta ecuación (5.2) se llega a la ecuación (5.3):

$$A f(\alpha) e^{-E_a/RT_p} = E_a \beta / RT_p^2 \quad (5.2)$$

$$\ln(\beta / T_p^2) = C - \frac{E_a}{RT_p} \quad (5.3)$$

donde C es una constante, T_p es la temperatura del pico y E_a la energía de activación. Por tanto, a partir de la representación del logaritmo neperiano del cociente $\beta/(T_p)^2$ frente a la temperatura del pico T_p , se calculó una energía de activación aparente de (65 ± 7) kJ/mol. Esta ligera diferencia en el valor de energía de activación con respecto al obtenido por FTIR ((52 ± 4) kJ/mol), puede atribuirse a la distinta sensibilidad de las técnicas empleadas.

5.1.2.- Curados en materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio por FT-NIR.

Se realizó un estudio cinético similar empleando como refuerzo fibra de vidrio E. Las fibras se silanizaron con APTES y APDES siguiendo el protocolo descrito para la sílice en la parte experimental (apartado 3.3.1). La resina epoxi empleada para este estudio se marcó con dansilo en el componente epoxídico según se explica en el apartado 3.1.

El seguimiento de la reacción de curado se hizo por integración de la banda de combinación flexión + tensión del grupo epoxi a 4530 cm^{-1} , según se describe en el apartado anterior (5.1.1). En la figura 5.6, se ha representado la conversión epoxi obtenida para este sistema en cuatro curados isoterms a 40, 50, 60 y 70°C , para fibras modificadas con APTES.

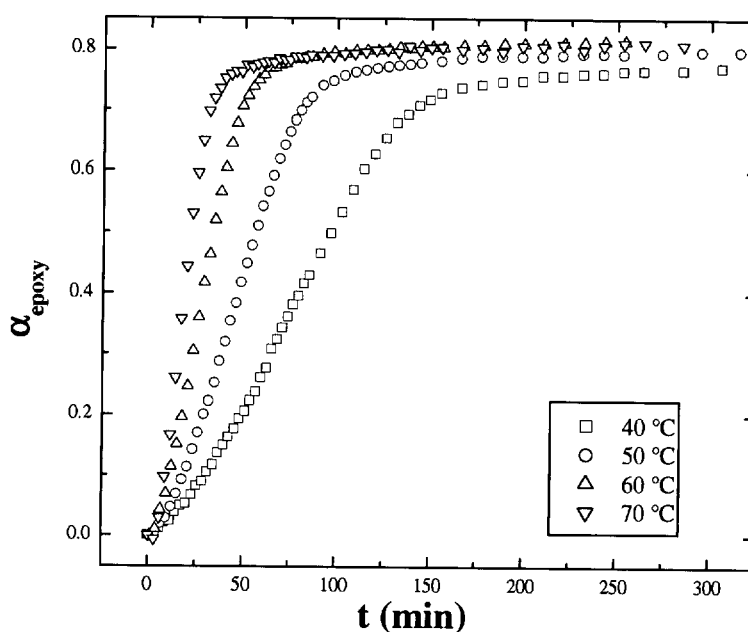


Figura 5.6.- Representación de la conversión epoxi obtenida por FT-NIR para la muestra APTES-M-DNS a las cuatro temperaturas de estudio, 40, 50, 60 y 70°C .

Con objeto de hacer un estudio cinético y poder comparar los resultados obtenidos con los anteriores, se aplicó el mismo método de análisis. Se calcularon energías de activación aparentes del proceso de curado en el material compuesto reforzado con fibra de vidrio a partir de la representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta. En la figura 5.7, se muestra, a modo de ejemplo, las líneas rectas obtenidas para estas muestras.

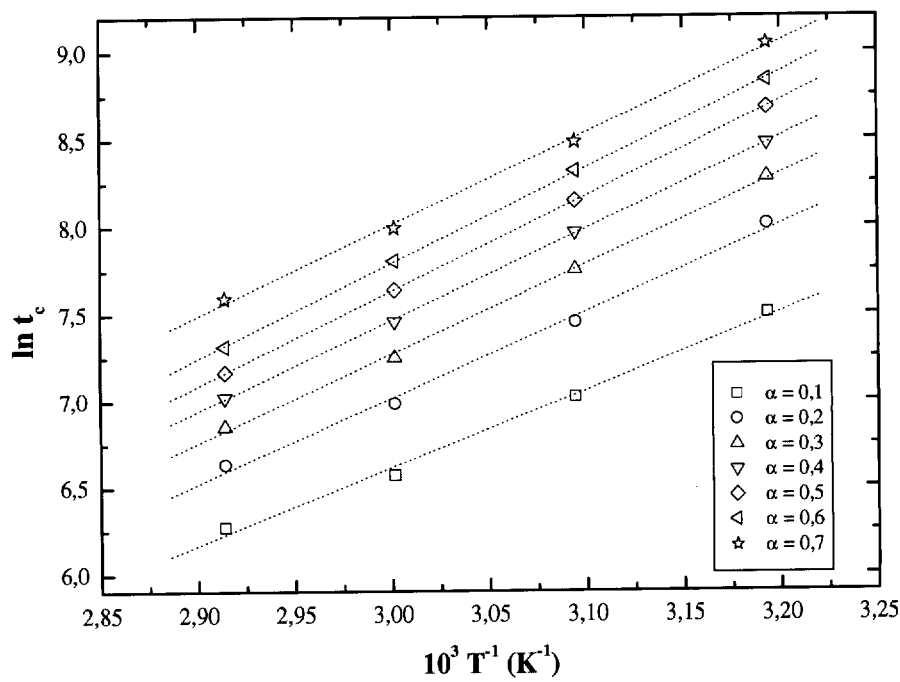


Figura 5.7.- Representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta para distintos grados de conversión epoxi de la muestra APTES-M-DNS.

En la figura 5.7 se observan líneas rectas y prácticamente paralelas durante todo el intervalo de conversiones representado. Las energías de activación se calcularon a partir de la pendiente de las mismas. Los resultados obtenidos se encuentran tabulados en la tabla 5.3. De nuevo, el dato correspondiente a una conversión de 0,1, no se ha considerado en el cálculo del valor medio.

Tabla 5.3.- Resultados de las energías de activación aparentes (kJ/mol) obtenidas por FTNIR para las muestras APTES-M-DNS y APDES-M-DNS.

α	APTES-M-DNS Ea (kJ/mol)	APDES-M-DNS Ea (kJ/mol)
0,1	37	54
0,2	41	54
0,3	43	52
0,4	43	53
0,5	45	52
0,6	45	52
0,7	43	55
Media	42 ± 3	53 ± 1

Las energías de activación obtenidas en estos materiales compuestos también son del mismo orden que las obtenidas para sistemas epoxídicos similares en ausencia de refuerzo. Los resultados obtenidos indican que la energía de activación del curado en el material cuando las fibras están recubiertas con APTES, es menor que cuando se emplea APDES como recubrimiento. Este resultado está de acuerdo con lo obtenido para el material compuesto reforzado con micropartículas de sílice. La explicación de los resultados obtenidos con las micropartículas de sílice es, por tanto, extrapolable a la fibra de vidrio. El recubrimiento menos homogéneo de las fibras de vidrio y, de los refuerzos de tipo silícico, en general, cuando se tratan con APTES influye en el proceso de curado en materiales compuestos. Esta pequeña disminución en la energía de activación del curado se ha asociado a un efecto catalítico por una mayor concentración de grupos hidroxilo.

Por tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los estudios por FT-NIR en materiales compuestos con refuerzos silícicos se puede concluir que:

- El refuerzo no afecta el valor de la energía de activación del proceso de curado.
- El tratamiento de refuerzos de tipo silícico con APTES disminuye la energía de activación del curado con respecto a los tratados con APDES.

- c) Los resultados obtenidos son extrapolables a cualquier material compuesto con refuerzo de tipo silícico modificado superficialmente con APTES o APDES. Por tanto, este estudio es útil para hacer predicciones en otro tipo de materiales compuestos afines.

5.2.- FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO CLORURO DE DANSILO.

Como quedó reflejado en el Capítulo 3 (apartado 3.4.), el dansilo es un cromóforo que puede presentar grandes cambios en la posición de su banda de fluorescencia en función del entorno en el que se encuentre inmerso [20-23]. En este apartado se propone, mediante el análisis de la respuesta fluorescente del DNS, estudiar el proceso de curado de la mezcla DGEBA-EDA en la interfase generada entre dicho sistema y un refuerzo silícico (partículas de o en fibras de vidrio modificado superficialmente con distintos silanos (§ 3.3.1).

5.2.1.-Curado en la interfase partícula de sílice/matriz epoxi

El grupo DNS se ancló químicamente a la superficie silícica modificada por formación de una sulfonamida (véase apartado 3.3.2). Posteriormente, se estudió la evolución en el tiempo de la respuesta fluorescente del DNS a temperatura constante. Con los resultados obtenidos se realizó un análisis cinético. Este análisis permitió estudiar el efecto de diferentes recubrimientos (APTES, APTES-50 y APDES, § 3.3.1.) en el proceso de curado del sistema epoxi en la interfase sílice/epoxi.

En la figura 5.7 se muestra evolución temporal del espectro de emisión de fluorescencia de la muestra APTES-S durante un curado isoterma (40 °C). En ella se observa a cada tiempo de curado una banda ancha de emisión fluorescente típica de la emisión del grupo DNS [23, 24]; además, la intensidad del espectro claramente aumenta con el tiempo de curado. Según se explicó en el apartado 2.2.5, al aumentar el tiempo de curado, aumenta la viscosidad del medio, y por tanto la del entorno del cromóforo. Cuando esto ocurre, se produce una disminución en el número de procesos no radiativos que provocan la desactivación de la

emisión de fluorescencia, que se traduce en un aumento en el rendimiento cuántico de fluorescencia, y, por tanto en la intensidad, a medida que progresa la reacción de curado.

Varios autores indican [20, 23, 24] que el grupo dansilo debe sus características fotofísicas a la posibilidad de rotación del grupo dimetilamino unido a los anillos aromáticos del naftaleno. Según Loufty [25], cuando el proceso fundamental de desactivación no radiativo del fluoróforo ocurre por rotación de enlaces, como puede ocurrir en este caso, la constante de velocidad no radiativa, k_{nr} , es función de la fracción de volumen libre, V_f , según la ecuación:

$$k_{nr} = k_{nr}^0 e^{-\beta \frac{V_0}{V_f}} \quad (5.4)$$

donde k_{nr}^0 es la constante de relajación no-radiativa intrínseca de la molécula, V_0 es la fracción de volumen ocupado por el fluoróforo y β es una constante que depende de cada fluoróforo en particular. Teniendo en cuenta la definición de rendimiento cuántico (2.3) y sustituyendo en ella la ecuación 5.4. resulta:

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}^0 e^{-\beta \frac{V_0}{V_f}}} \quad (5.5)$$

La ecuación 5.5, proporciona la relación entre el rendimiento cuántico de fluorescencia, ϕ_F , y la fracción de volumen libre, V_f . De acuerdo con esta ecuación, el rendimiento cuántico de fluorescencia aumenta de forma exponencial con la disminución de la fracción de volumen libre.

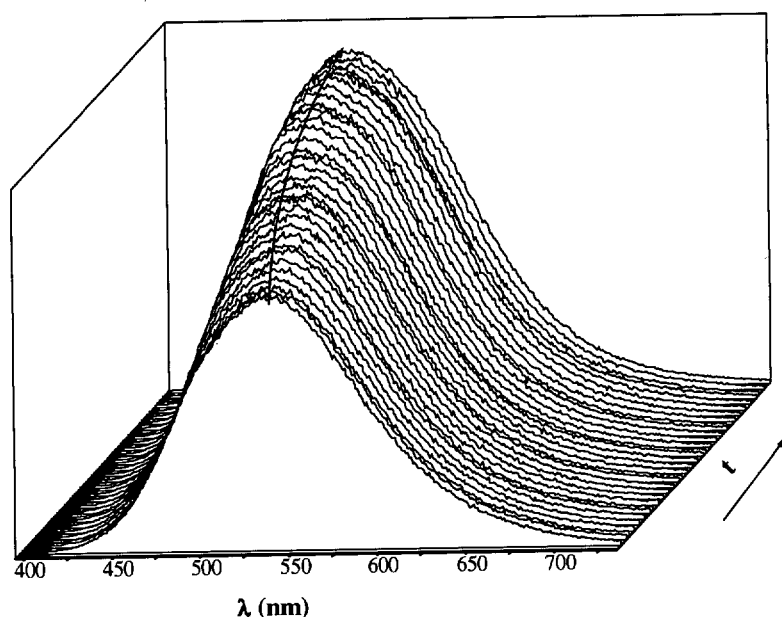


Figura 5.8.- Evolución temporal del espectro de emisión del dansilo en un curado isoterma a 40 °C para la muestra APTES-S-DNS.

En la figura 5.8 también se puede apreciar cómo al aumentar el tiempo de curado el máximo de la banda de emisión de fluorescencia se desplaza hacia el azul. Este comportamiento puede explicarse en términos del modelo de acoplamiento dipolar [19, 26]. Al aumentar la rigidez del medio, el acoplamiento entre los dipolos de las moléculas de cromóforo en estado excitado y los dipolos de su entorno más inmediato, es menos efectivo porque el tiempo de reorientación de estos últimos es cada vez mayor y, por tanto la estabilización del estado excitado del dansilo será menor. Los estudios realizados a las distintas temperaturas y con las distintas muestras proporcionan resultados similares.

Con objeto de realizar un análisis más exhaustivo de este comportamiento fotofísico en función del tiempo y de la temperatura de curado se utilizarán como parámetros fotofísicos: i) la intensidad integrada de fluorescencia (2.33) y ii) la energía promedio de la banda de emisión fluorescente (2.34).

En la figura 5.9 se muestra la evolución temporal de la intensidad integrada de fluorescencia frente al tiempo a las distintas temperaturas de curado para la muestra APTES-S-DNS. En ella, se puede observar que la intensidad de fluorescencia aumenta con el tiempo de curado.

Independientemente de la temperatura se distinguen tres regiones: la primera corresponde a los instantes iniciales de la reacción que es cuando los cambios son más grandes, se trata por tanto, del tramo con mayor pendiente. Este tramo está comprendido entre el 0-0,35 de conversión epoxi (obtenida a partir de FT-NIR). La segunda, comprendida entre el 0,35 y la estabilización de la variación de la intensidad. Este último punto varía dependiendo de la temperatura de curado, incluyendo desde un 0,65 de conversión epoxi a 40 °C hasta un 0,85 a 70 °C. Por último, la tercera región corresponde al tramo en el cual la intensidad de fluorescencia sufre una ligerísima disminución con el tiempo de curado.

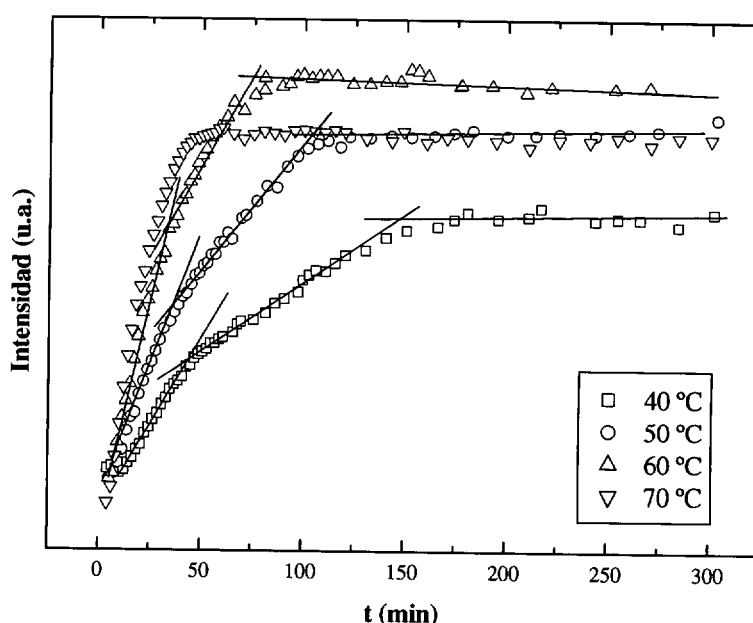


Figura 5.9.- Representación de la intensidad integrada de fluorescencia frente al tiempo de curado para la muestra APTES-S-DNS a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

En estudios previos realizados por F. Mikes y Col. [27] se siguió el curado del sistema modelo DGEBA-EDA por FT-NIR y por fluorescencia. En dichos estudios se encontraron cambios en la tendencia de la intensidad integrada de fluorescencia a una conversión epoxi comprendida entre 0,2-0,3. Estos cambios se asociaron a la aparición de aminas terciarias en el medio de reacción. Este aspecto podría sugerir que el comienzo del segundo tramo en las curvas de la figura 5.9 podría marcar precisamente el consumo preferencial de aminas secundarias para generar las terciarias.

Por último, y atendiendo a los resultados obtenidos en [27] la conversión a la que la intensidad de fluorescencia permanece constante con el tiempo de curado coincide con la región donde se produce la vitrificación del sistema a esa temperatura de curado. A partir de este instante, las variaciones en el volumen libre que se producen son tan pequeñas que la disminución del número de procesos no radiativos puede considerarse despreciable.

Este efecto justificaría una estabilización en el valor de la intensidad de fluorescencia, según se aprecia en la figura 5.9. Sin embargo, una inspección más detallada permite detectar que existe una ligera disminución de la intensidad de fluorescencia en esta última región sino una ligera disminución. Dicha pequeña disminución podría ser debida a una desactivación bimolecular debida a la interacción entre el estado excitado del DNS y alguna especie que pueda formar complejos con él, por ejemplo grupos amino. Esta disminución tan brusca en el volumen libre puede provocar que dichos grupos se encuentren en promedio lo suficientemente próximos como para poder dar lugar a dichos complejos.

Otro aspecto a destacar en la figura 5.9 es el hecho de que la intensidad de fluorescencia a tiempo de curado infinito a $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sea inferior a la correspondiente a temperaturas inferiores ($60, 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sin embargo, teniendo en cuenta que la rigidez alcanzada en el sistema es mayor a mayores temperaturas de curado, el efecto esperado sería el opuesto. En general, sin tener en cuenta otros fenómenos, un aumento en la temperatura de un sistema con fluoróforo implica una disminución en el rendimiento cuántico de éste al aumentar la probabilidad de desactivación del estado excitado vía procesos no radiativos. Por tanto, al comparar las curvas de la figura 5.9 es necesario tener en cuenta el balance entre dos efectos opuestos, por un lado el aumento de viscosidad debido al propio proceso de curado y por otro, la disminución de viscosidad debido al aumento de temperatura.

Además, es necesario tener siempre presente que la intensidad de fluorescencia depende de muchos otros factores externos como son la cantidad de muestra (el paso óptico), la distancia de la fibra óptica a la muestra, la intensidad de la fuente de radiación empleada para excitar la muestra, etc. Por este motivo, los investigadores están realizando grandes esfuerzos por encontrar parámetros que no dependan de las condiciones experimentales.

Partiendo de la evolución de la intensidad integrada de fluorescencia con el tiempo de curado es posible realizar un análisis cinético en términos del parámetro de conversión, α_1 , definido como:

$$\alpha_1 = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \quad (5.6)$$

donde I_t , I_0 y I_∞ son las intensidades integradas de fluorescencia a un tiempo de curado $t = t$, $t = 0$ y $t = \infty$ respectivamente. Llegado este punto, es necesario aclarar que este parámetro de conversión no proporciona información directa acerca de los cambios químicos que ocurren en el sistema, sino que nos está informando de los cambios físicos asociados a variaciones en la viscosidad del medio. Por esta razón, a $t = \infty$ la conversión es total pero en términos de grado de alcance de rigidez o grado de alcance del estado vítreo a esa temperatura de curado. En un curado isoterma el volumen libre se mantiene prácticamente constante desde la vitrificación del sistema y es el mismo para un tiempo infinito a esa misma temperatura. Teniendo en cuenta esta nueva concepción de la conversión en un proceso de curado, es muy importante tener presente en todo momento que las conversiones obtenidas a partir de cambios en la intensidad de fluorescencia, α_1 , no coinciden con las conversiones epoxi obtenidas por FTIR, α_{epoxi} , pues corresponden al seguimiento de dos fenómenos distintos que se producen en el material, si bien, ambos son consecuencia de una reacción de poliadición.

Considerando una ecuación de velocidad general como la (2.9), ahora en términos de esta nueva conversión definida a partir de la intensidad de fluorescencia se llegaría a:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = kf(\alpha_1) \quad (5.7)$$

A partir de aquí, el estudio cinético podría realizarse empleando un método de análisis cinético general como pueda ser el empleado en el apartado 5.1 para tratar los datos

obtenidos por FTNIR. Con objeto de hacer una comparación cualitativa de los resultados que se obtienen por fluorescencia con los que proporcionan las técnicas convencionales (FTNIR y DSC), se empleará el mismo método que en dicho estudio.

En la figura 5.10 se representa la conversión, en términos de intensidad integrada de fluorescencia para la muestra APTES-S-DNS, frente al tiempo de curado. Se pueden observar, como era de esperar, perfiles similares a los representados en la figura 5.9. El resto de las muestras estudiadas (APTES-50-S-DNS, APDES-S-DNS) mostraron comportamientos similares.

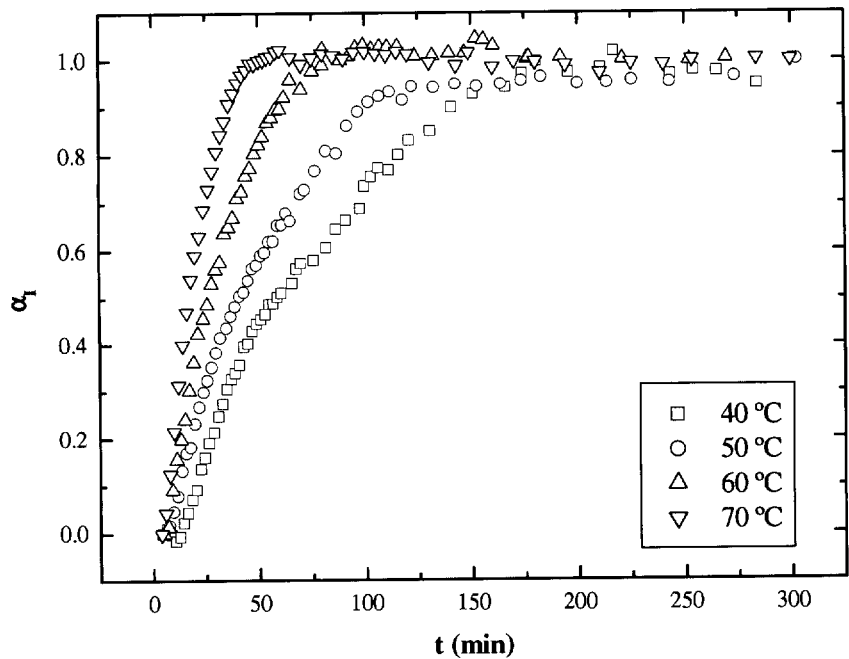


Figura 5.10.- Representación del grado de avance de reacción por fluorescencia para cuatro curados isoterms en la muestra APTES-S-DNS.

En la figura 5.11 se muestra la representación del logaritmo neperiano del tiempo de curado frente a la inversa de la temperatura para la muestra APTES-S-DNS. Se puede observar que los datos se ajustan con claridad a líneas rectas ($r = 0.99$) con pendientes prácticamente paralelas. Las energías de activación aparentes asociadas al proceso se calculan a partir de estas pendientes (véase apartado 5.1). Realizando el mismo tratamiento con todas las muestras estudiadas se obtienen las energías de activación tabuladas en la tabla 5.4.

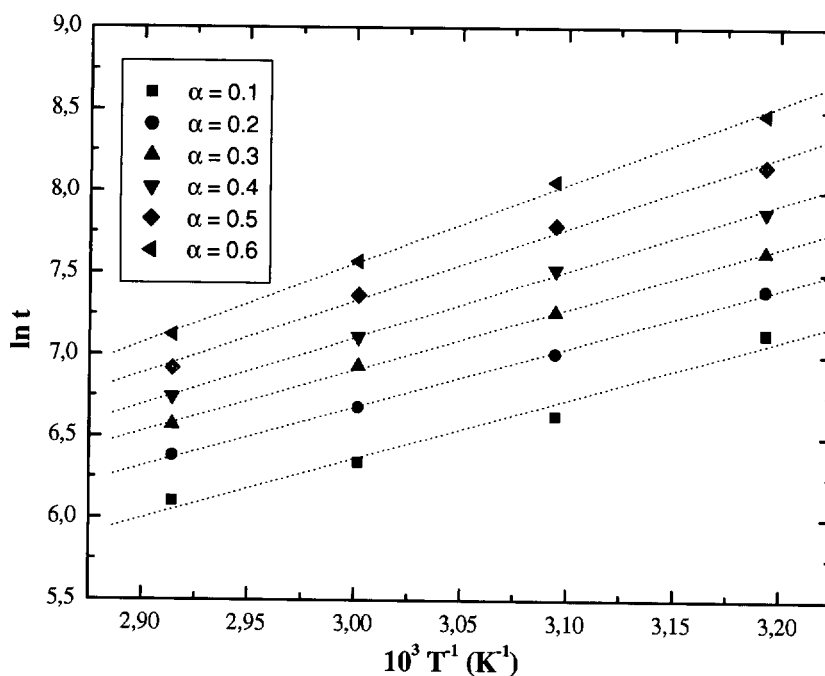


Figura 5.11.- Representación del logaritmo neperiano del tiempo frente a la inversa de la temperatura absoluta para distintos grados de avance de reacción en la muestra APTES-S-DNS.

Tabla 5.4.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) de las muestras: APTES-S-DNS, APTES-50-S-DNS y APDES-S-DNS.

α_i	APTES-S-DNS	APTES-50-S-DNS	APDES-S-DNS
0,1	30	40	--
0,2	30	43	51
0,3	31	42	52
0,4	34	41	50
0,5	37	41	48
0,6	40	40	48
MEDIA	34 ± 4	42 ± 1	50 ± 2

Las energías de activación de la tabla 5.4 parecen indicar que a medida que la funcionalidad del silano disminuye de APTES a APDES, el proceso de curado está menos favorecido

cinéticamente. No obstante, considerando los errores asociados a los datos la observación anterior no deja de representar simplemente una tendencia.

Por otra parte, la aplicación del método del factor de desplazamiento muestra, al igual que los resultados obtenidos por FTIR, un buen solapamiento de las curvas conversión en la mayor parte del intervalo de tiempos medidos (figura 5.12).

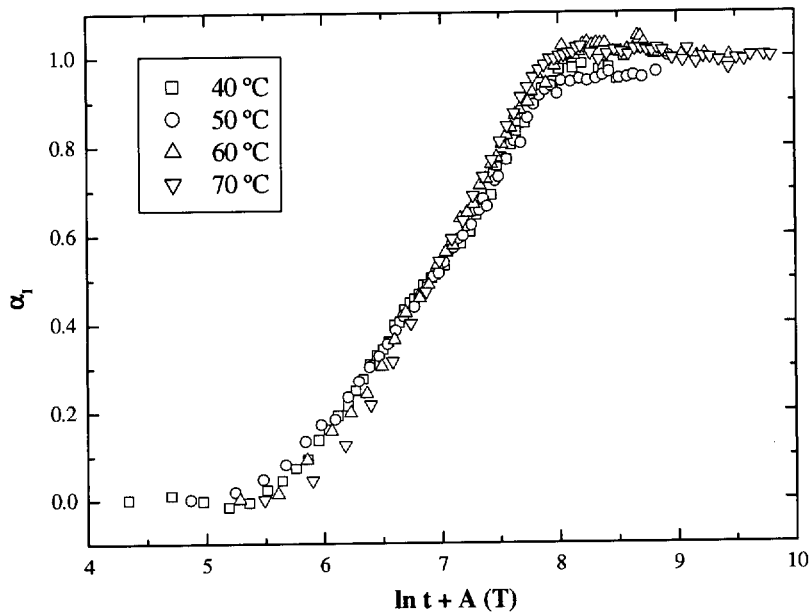


Figura 5.12.- Representación de la curva maestra obtenida desplazando la representación de α frente al $\ln t$ un factor constante $A(T) = \ln(t70^{\circ}\text{C}) - \ln(tT)$, para la muestra de APTES.

Estudios recientes [28, 29] muestran que un buen parámetro para realizar seguimientos de procesos de curado en resinas epoxi y otras polimerizaciones es el promedio del número de ondas asociado a la banda de fluorescencia o primer momento, $\langle v \rangle$, definido según la ecuación (2.30). En la figura 5.13, se muestra, a modo de ejemplo, la variación de $\langle v \rangle$, a diferentes temperaturas, con el tiempo de curado para la muestra APTES-S-DNS.

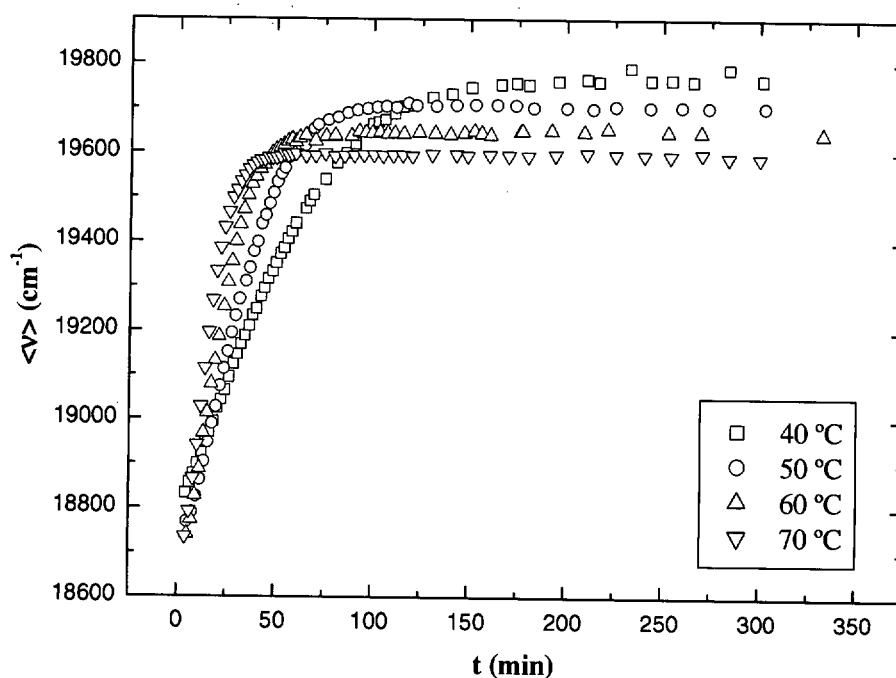


Figura 5.13.- Representación de $\langle v \rangle$ (cm^{-1}) frente al tiempo de la muestra APTES-S-DNS a cuatro temperaturas de curado: 40, 50, 60 y 70 °C.

En estas curvas se pueden apreciar dos tramos bien diferenciados: un primer tramo en el que se observa un aumento de $\langle v \rangle$ muy rápido y aproximadamente lineal con el tiempo de curado, y un segundo tramo, a partir del cual $\langle v \rangle$ tiende a estabilizarse y su aumento es muy lento. El primer tramo refleja que, en los primeros instantes de la reacción de curado, el aumento de la viscosidad del medio debido a la reacción de poliadición es muy rápido, como consecuencia de la alta concentración de reactivos en el medio de reacción. A medida que disminuye la concentración de reactivos y que la viscosidad del medio empieza a ser importante, el control de la reacción química es difusional, por lo que se alcanza una estabilización debida a los pequeños cambios que se producen en el sistema. Como ya se había explicado para la intensidad, esta estabilización, corresponde con el instante en el que el sistema comienza a vitrificar a esa temperatura de curado.

Por otra parte, en lo referente a la variación de $\langle v \rangle$ con la temperatura es importante mencionar que:

- i) el cambio en el valor de $\langle v \rangle$ aumenta con la temperatura de curado, como cabría esperar, por efecto de una mayor velocidad de reacción. Estos cambios, $\langle v \rangle$, reflejan el desplazamiento hipsocrómico observado en la figura 5.8.
- ii) Cuando el sistema alcanza la vitrificación a la temperatura de curado se obtienen mayores valores de energía para las muestras curadas a menores temperaturas. Este comportamiento es aparentemente contradictorio a no ser que se tenga en cuenta el efecto de la temperatura. Si se considera que, a mayor temperatura de curado mayor es la conversión alcanzada, entonces el medio debería ser más rígido. Dando lugar a una respuesta fluorescente por parte del dansilo más desplazada hacia el azul. Por otro lado, al aumentar la temperatura disminuye el tiempo de relajación del disolvente, en este caso los dipolos asociados a los grupos que conforman el entorno del cromóforo. Este hecho da lugar a un acoplamiento dipolar más efectivo entre el dipolo del estado excitado del DNS y los de sus alrededores (§ 2.2.2). A partir de estos argumentos, los resultados observados en la figura 5.13 sugieren que a tiempos de curado altos, en la región de vitrificación, el efecto de la temperatura es más importante que el efecto debido al grado de avance de la reacción. Los resultados obtenidos para el resto de las muestras estudiadas fueron similares a los mostrados en la figura 5.13.

De forma análoga a como se hizo en el estudio cinético con la intensidad integrada, se ha definido grado conversión para el proceso de curado en términos del parámetro $\langle v \rangle$, según la ecuación:

$$\alpha_v = \frac{\langle v \rangle_t - \langle v \rangle_0}{\langle v \rangle_\infty - \langle v \rangle_0} \quad (5.8)$$

donde $\langle v \rangle_\infty$, $\langle v \rangle_t$ y $\langle v \rangle_0$ son los valores de este parámetro para un tiempo infinito, para un tiempo cualquiera t y para el instante inicial $t = 0$ respectivamente, y el subíndice v indica que esta conversión se ha calculado en términos del parámetro $\langle v \rangle$. De nuevo, se ha considerado que ha tiempo infinito (aproximadamente el último punto de cada uno de los experimentos isotermos realizados) la conversión es total. Por tanto, las conversiones así

calculadas no son conversiones reales en términos químicos, sino en términos de alcance del estado vítreo. En la figura 5.14 se presenta el grado de avance de reacción de fluorescencia definido según la ecuación (5.6), en términos del parámetro $\langle v \rangle$.

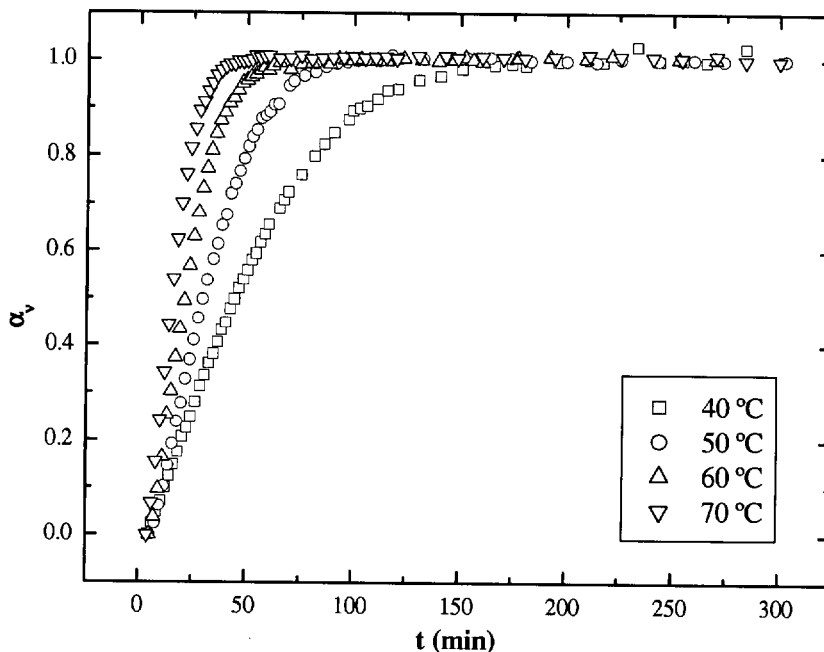


Figura 5.14.- Representación del grado de avance de reacción por fluorescencia, α_v , de la muestra APTES-S-DNS de cuatro curados isotermos (40, 50, 60 y 70 °C).

Analizando los resultados en términos de los modelos se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha_v}{dt} = kf(\alpha_v) \quad (5.9)$$

analizando los resultados con el mismo modelo cinético empleado hasta ahora, se pueden obtener los resultados de obtener energías de activación aparentes recogidas en la tabla 5.5. Los resultados de este análisis muestran que no existen diferencias significativas entre los recubrimientos estudiados.

Estos resultados sugieren por tanto, que la cinética del proceso de curado no parece estar afectada por el tipo de recubrimiento, al menos con el tipo de silanos empleados en este trabajo. Este último resultado no estaría del todo en acuerdo con los obtenidos a partir del análisis de las intensidades integradas de fluorescencia (tabla 5.4). Una de las razones de esta ligera contradicción puede ser debida al efecto de la pequeña disminución de intensidad de fluorescencia al final del proceso de curado. Recordemos que se tomó como punto de finalización del curado el último punto medido y que según la definición dada para la conversión, α_1 ecuación 5.8 no correspondería con la máxima como así debería de ser. Este hecho puede ser el causante de pequeñas inconsistencias a la hora de realizar los correspondientes análisis cinéticos. Esta posible explicación de los resultados junto con el hecho de que la intensidad de fluorescencia depende de factores externos como posibles variaciones en la intensidad de la fuente de excitación inducen a pensar que dicho parámetro fotofísico no es el más adecuado para realizar este tipo de estudios.

Tabla 5.5.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) calculadas a partir de α_v para las muestras APTES-S-DNS, APTES-50-S-DNS y APDES-S-DNS.

α_v	APTES-S-DNS	APTES-50-S-DNS	APDES-S-DNS
0,2	24	20	20
0,3	27	23	24
0,4	30	25	27
0,5	32	27	29
0,6	34	29	32
0,7	36	30	33
0,8	37	32	34
MEDIA	31 ± 5	27 ± 4	28 ± 5

En la figura 5.14, se incluye, a título de ejemplo una representación de la curva maestra obtenida tras aplicar el método del factor de desplazamiento para la muestra APTES-S-DNS. Se puede observar, al igual que los resultados obtenidos por FTIR y mediante la

utilización de la intensidad de fluorescencia, un buen solapamiento de las curvas en la mayor parte del intervalo de tiempos medidos.

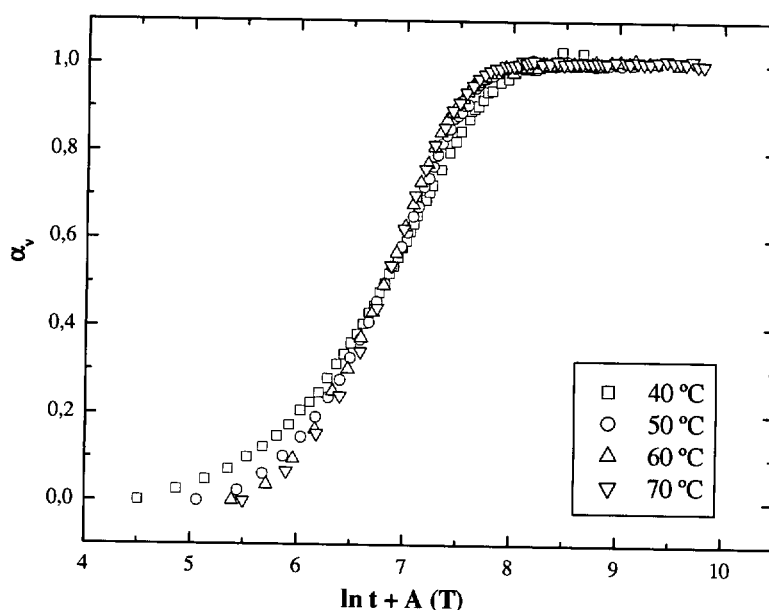


Figura 5.15.- Representación de la curva maestra de la muestra de APDES-M-DNS, obtenida desplazando la representación de α frente al $\ln t$ un factor constante $A(T) = \ln(t70^{\circ}\text{C}) - \ln(tT)$.

5.2.2.-Curado en la interfase fibra de vidrio/matriz epoxi.

A continuación, se incluyen los resultados de un estudio similar al anterior pero ahora empleando como refuerzo silícico fibras de vidrio. Una de las razones que motivaron la realización de dicho estudio fue comprobar si los resultados obtenidos en un sistema donde el refuerzo eran simples partículas de sílice eran extrapolables a otros sistemas más complejos formados por refuerzos silícicos de distinta geometría y composición.

En este caso también se empleó la respuesta fluorescente del DNS para monitorizar el proceso de curado en el material compuesto. Adicionalmente también se estudió la diferencia existente entre el curado en la interfase y el curado en la matriz. Para ello, el DNS se ancló tanto en la matriz como en la interfase del material compuesto y de esa manera tener su respuesta fluorescente procedente de lugares específicos que reflejen cambios en dichos entornos. Finalmente, se compararán los resultados obtenidos por fluorescencia, con

los obtenidos por FT-NIR (véase apartado 5.1.2). En resumen, en este apartado se estudiarán los siguientes efectos:

- i) Efecto del recubrimiento. Comparación interfase-matriz.
- ii) Efecto del recubrimiento. Comparación fluorescencia FT-NIR.

i) Efecto del recubrimiento. Comparación interfase-matriz.

En la figura 5.15 se muestran los espectros del DNS cuando está anclado a la matriz y a la fibra. Se puede observar que ambos presentan la típica banda ancha del DNS, similar a la mostrada en la figura 5.7. Sin considerar la intensidad, la diferencia más acusada aparece en la posición de la banda, estando ésta situada más al rojo cuando el DNS está anclado a la matriz.

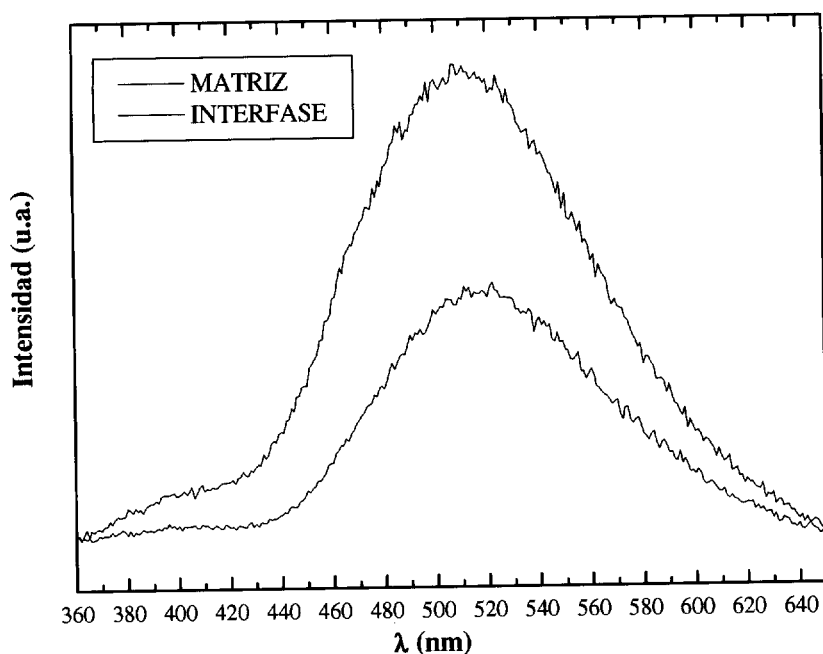


Figura 5.16.- Espectros de emisión del DNS anclado: a) en la matriz y b) en la interfase del material compuesto reforzado con fibra de vidrio.

En la figura 5.17 se muestra evolución temporal del espectro de emisión de fluorescencia de la muestra APTES-M-DNS durante un curado isoterma (40 °C). En ella se pueden realizar

las mismas observaciones que en el caso de la figura 5.8 y de igual manera extraer los mismos comentarios.

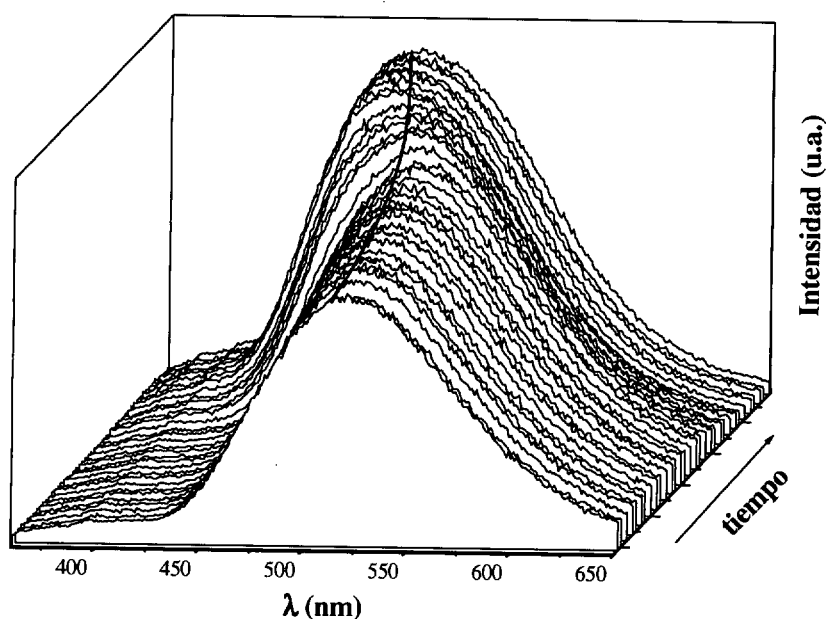


Figura 5.17.- Evolución temporal del espectro de emisión de fluorescencia de la muestra APTES-M-DNS durante un curado isoterma (40 °C).

A partir del análisis del espectro de emisión del dansilo, se pueden realizar los correspondientes estudios cinéticos de forma análoga a como se hizo en el caso de las partículas de sílice (apartado 5.2.1). Para poder hacer un análisis cualitativo, se siguió la misma metodología de análisis. Las energías de activación únicamente se calcularon a partir del grado de avance de reacción, en términos del parámetro, $\langle v \rangle$ (ecuación 5.8). Dichas energías son las que aparecen en la tabla 5.6

Tabla 5.6.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) calculadas a α_v constante para las distintas muestras.

α_v	APTES-M-DNS	APDES-M-DNS	APTES-F-DNS	APDES-F-DNS
0.2	34	35	36	27
0.3	35	35	37	28
0.4	37	37	37	30
0.5	38	37	37	31
0.6	39	38	37	31
Media	37 ± 2	36 ± 1	37 ± 1	29 ± 2

Cuando el fluoróforo se encuentra anclado en la matriz no se observan diferencias significativas as energías de activación obtenidas para el proceso de curado del material. Este hecho parece sugerir que cuando el dansilo se encuentra en la matriz está en entornos que, en promedio, son bastante similares independientemente del recubrimiento.

Por otra parte, cuando el marcador se encuentra en la interfase, se obtienen energías de activación distintas. Este resultado es indicativo de que el marcador se encuentra en entornos diferentes, es decir, la interfase generada cuando se recubren las fibras con APTES es distinta que cuando se recubren con APDES. Este resultado podría interpretarse en términos de interpenetración. Cuando se emplea APDES como agente de recubrimiento, puede crearse una estructura más abierta, provocando una interpenetración de la resina en la región de acoplamiento, lo cual puede cambiar la concentración local de amina y, por tanto, afectar al mecanismo de la reacción.

En la figura 5.18, se muestra la correlación que existe, en términos de avance de reacción por fluorescencia, para el curado en la interfase α_v^i y para el curado en la matriz α_v^M , para los distintos tratamientos superficiales. Independientemente del recubrimiento se pueden distinguir dos zonas claras. Durante los primeros instantes de la reacción, la velocidad del curado es mayor en la interfase que en la matriz, para pasar después a una última región, en la que las velocidades de reacción tienden a igualarse. Una posible explicación de esta

observación es que cuando la resina entra en la interfase, la concentración local de grupos amino es mayor, lo que se traduce en un mayor aumento de la viscosidad a escala local.

Por otra parte, cuando se compara el efecto del recubrimiento empleado se encuentra que la región de mayor pendiente es más extensa en el APDES que en el APTES. Este resultado estaría de acuerdo con una estructura más abierta en el caso del APDES, y, por tanto, un mayor grado de interpenetración de la matriz en la interfase, que sería consistente con la interpretación del análisis cinético.

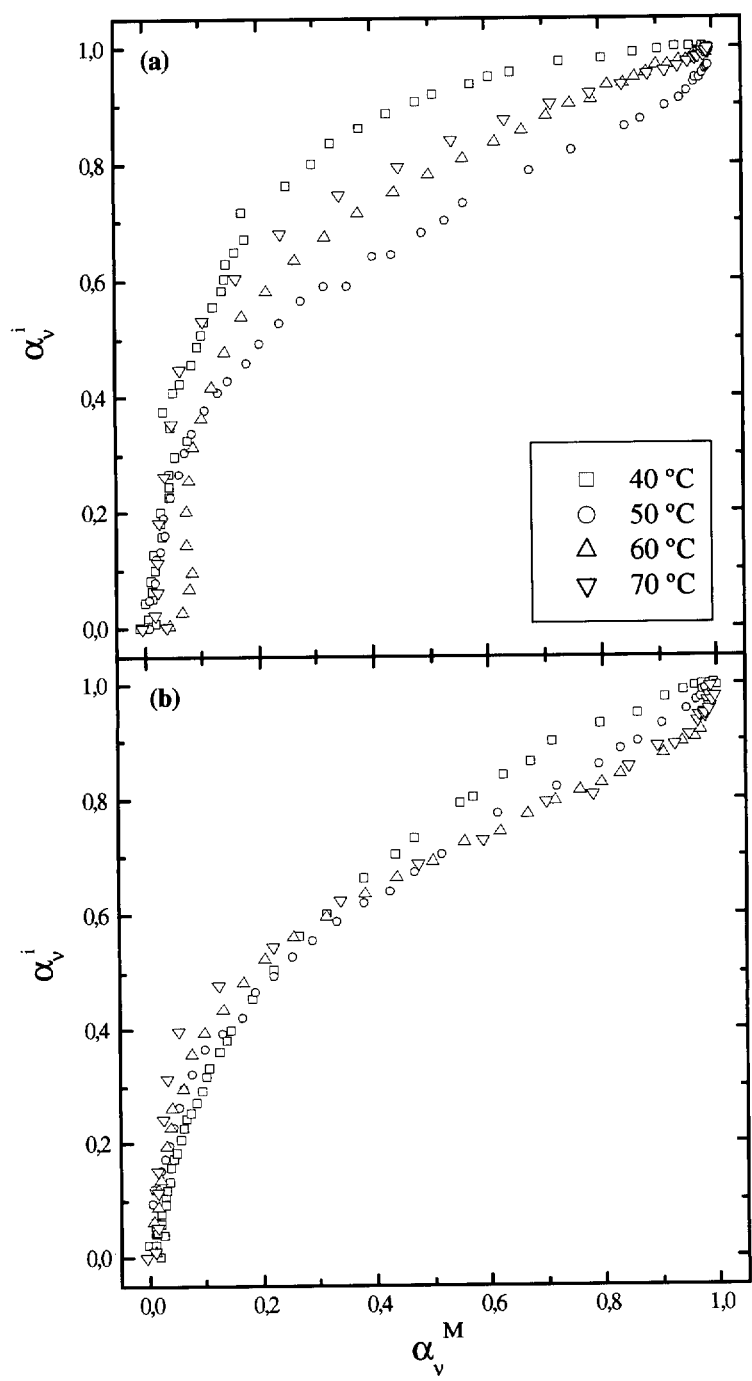


Figura 5.18.- Representación del grado de avance de reacción de fluorescencia con el marcador en la interfase α_v^i frente al avance de reacción con el marcador en la matriz α_v^M para las muestras recubiertas con (a) APDES y (b) APTES.

ii) Efecto del recubrimiento. Comparación fluorescencia FT-NIR.

Por último se incluyen los resultados de la comparación FT-NIR-fluorescencia. En la figura 5.19, se ha representado la variación de $\langle v \rangle$ en función de la conversión de grupos epoxi. En dicha representación se puede observar un comportamiento prácticamente lineal a la temperatura más baja (40 °C). A medida que la temperatura aumenta, la curva se desvía de la linealidad. Según se explicó en el apartado anterior, la técnica de FTNIR, se ha empleado para realizar seguimiento de una reacción química por desaparición de los grupos epoxi. Por tanto, los mayores cambios se observan desde el comienzo de la reacción hasta que se alcanza la conversión en el punto gel. En este punto, la viscosidad del sistema es muy alta y cambios químicos muy pequeños se traducirán en cambios muy grandes en la viscosidad del sistema. Por este motivo, se observan variaciones mayores en $\langle v \rangle$ que en la conversión epoxi para altos grados de avance de reacción. En la figura 5.19 pueden distinguirse dos tramos: uno, a bajos valores de conversión, donde las curvas presentan una pendiente moderada, y otro, para altos valores de conversión, en el que la pendiente es mucho mayor.

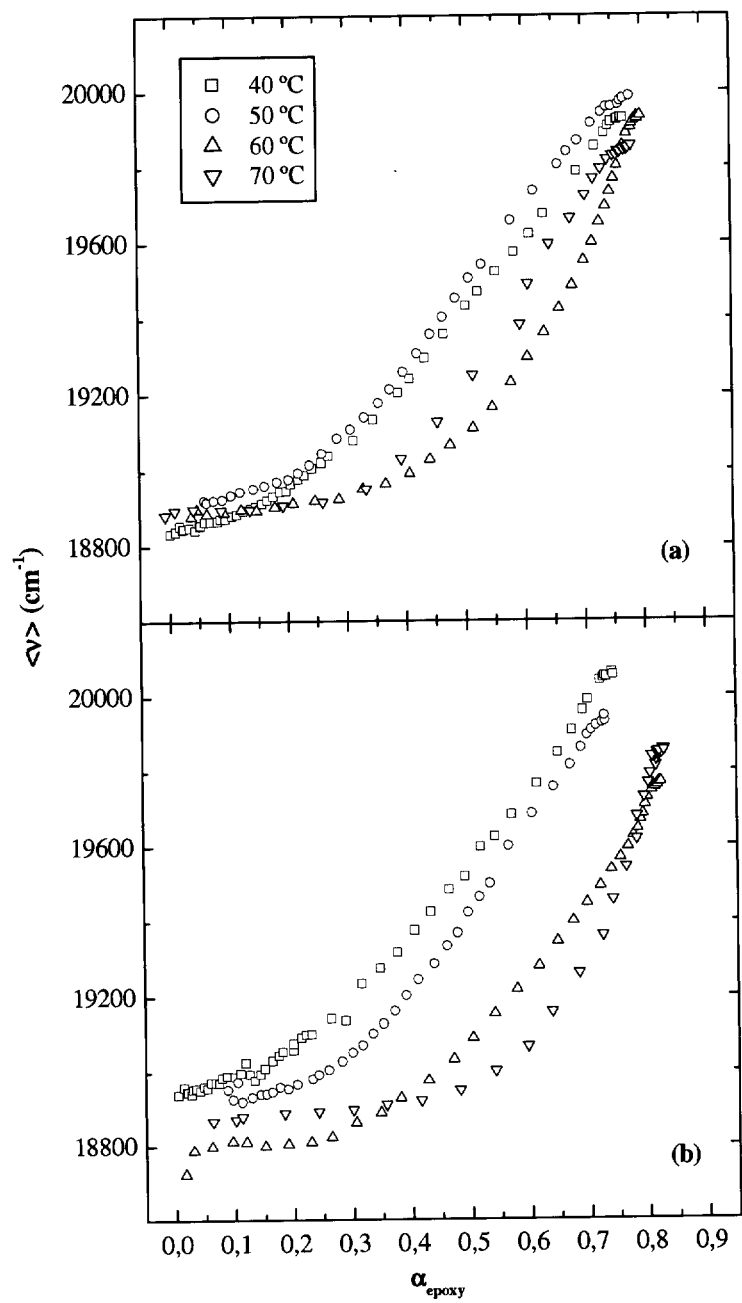


Figura 5.19.- Representación de la variación de $\langle \nu \rangle$ con el grado de conversión epoxi para las muestras: (a) APTES-M-DNS y (b) APDES-M-DNS.

5.3.- FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO. CLORURO DE 1-PIRENOSULFONILO.

Como quedó reflejado en el Capítulo 2 (§ 2.2.3), el pireno y derivados son cromóforos que pueden presentar grandes cambios espectrales en función del entorno en el que se encuentre inmerso [30]. En este apartado, se propone el estudio del proceso de curado de la mezcla DGEBA-EDA: i) en la matriz polimérica y ii) en la interfase generada entre dicho sistema y partículas de sílice. En ambos casos se estudió el efecto de la modificación superficial de las partículas con distintos silanos (§ 3.3.3). Para ello, el grupo pireno (PSA) se ancló en un caso a la superficie silícica modificada y en otro, a la etilendiamina por formación de las correspondientes sulfonamidas.

El estudio consistió en seguir la evolución de la respuesta fluorescente de la PSA (en la interfase o en la matriz) con el tiempo a temperatura constante. Con los resultados obtenidos se realizó un análisis cinético similar al realizado en el apartado 5.2. Este análisis permitió estudiar el efecto de diferentes recubrimientos (APTES y APDES, véase parte experimental) en el proceso de curado del sistema epoxi: i) en el interior de la mezcla DGEBA/EDA y ii) en la interfase sílice/epoxi.

5.3.1.- Seguimiento del curado en la matriz. Efecto del recubrimiento.

Para realizar este estudio se ha empleado como marcador el cloruro de 1-pirenosulfonilo, anclándolo químicamente en la matriz, según se explicó en el apartado 3.3.2. Entre los parámetros fotofísicos posibles para seguir la reacción de polimerización en el material compuesto se eligió la intensidad integrada (ecuación 2.30).

En la figura 5.20 se muestra evolución temporal del espectro de emisión de fluorescencia de la muestra APTES-M-Py (PSA anclado a la matriz) durante un curado isoterma (70 °C). Independientemente del tiempo de curado los espectros muestran el mismo hábito correspondiente al espectro típico de emisión del pireno y derivados con su resolución vibracional característica (véase capítulo fundamentos) [30, 31]. También se puede observar la presencia de una banda ancha y sin resolución vibracional, que se asigna a la emisión de

exciplejo (complejo entre el estado excitado del pireno y las aminas del recubrimiento poliorganosiloxánico) [31].

Por otro lado, en la figura 5.20 también se puede apreciar que, a medida que transcurre el tiempo de curado, se produce un aumento en la intensidad fluorescente. Este fenómeno puede justificarse teniendo en cuenta el aumento de rigidez que se produce en el medio con el avance de la reacción de curado. Según se explicó en los apartados 2.2.5 y 5.2.1, al aumentar la rigidez del medio, disminuye la probabilidad de desactivación de las especies excitadas por fenómenos no radiativos, que se traduce en un aumento de intensidad.

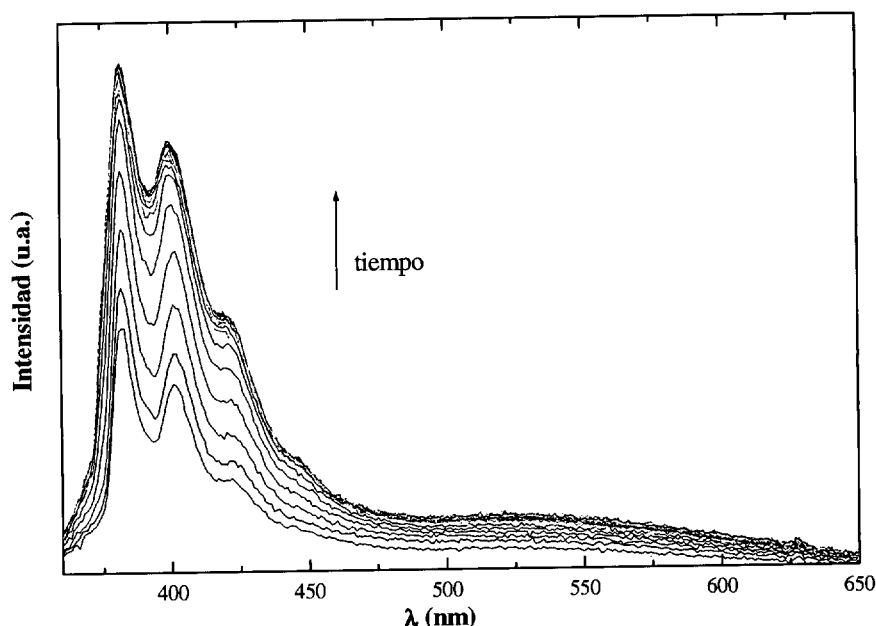


Figura 5.20.- Representación del espectro de emisión de la PSA de la muestra APTES-M-Py durante un curado isoterma a 70 °C.

En este apartado el estudio cinético se realizó únicamente a partir del grado de avance de reacción en términos de intensidad de fluorescencia (ecuación 5.6). En el caso de la PSA no se utilizó el primer momento, $\langle \nu \rangle$ como parámetro fotofísico de análisis para realizar el correspondiente análisis cinético debido a la existencia de dos contribuciones a la emisión (emisión de monómero y emisión de exciplejo) cuyos cambios son independientes en función de la rigidez del medio. En este estudio se ha empleado el mismo método de análisis cinético que en los apartados anteriores (5.1 y 5.2).

En la figura 5.16 se han representado los grados de conversión de fluorescencia calculados según la ecuación (5.6), para la muestra APDES-M-Py, a las cuatro temperaturas de curado.

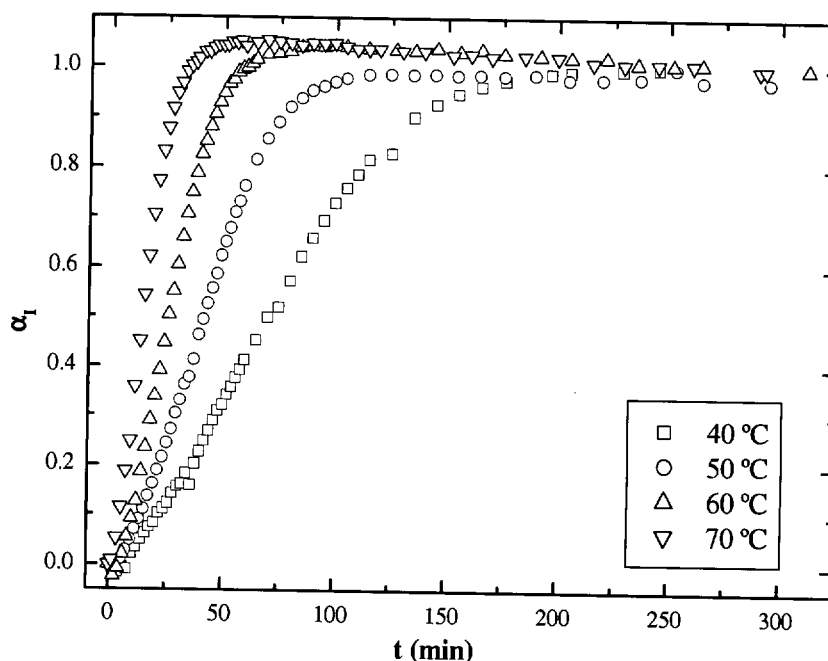


Figura 5.21.- Representación de la conversión de fluorescencia α_f frente al tiempo a las cuatro temperaturas de curado estudiadas: 40, 50, 60 y 70 °C para la muestra APDES-M (Py).

En la figura 5.22 se muestra, a modo de ejemplo, la representación del logaritmo neperiano del tiempo de curado frente a la inversa de la temperatura absoluta para grados de avance de reacción constantes, $\alpha_f = \text{constante}$ correspondiente a la muestra APDES-M-Py. En todos los casos, independientemente del recubrimiento, se obtuvieron representaciones similares, que permitieron realizar ajustes lineales ($r = 0,99$). Las energías de activación aparentes, calculadas a partir de las pendientes de estas representaciones se recogen en la tabla (tabla 5.7).

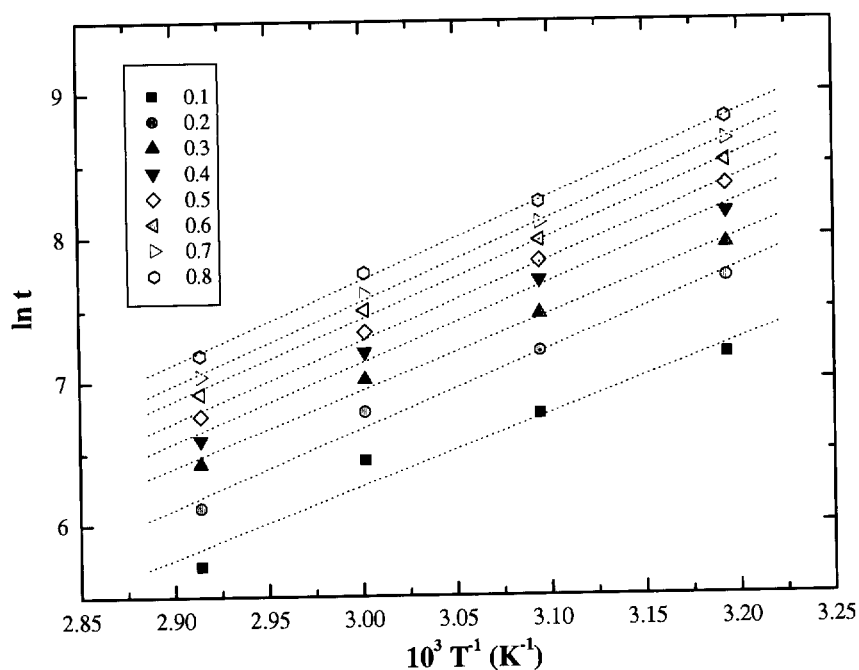


Figura 5.22.- Representación del $\ln t$ para grados de avance de reacción constante frente a la inversa de la temperatura absoluta para la muestra APDES-M-Py.

Por otra parte, el hecho de que las líneas rectas de la figura anterior (5.22) sean prácticamente paralelas, sugiere que el mecanismo de reacción permanece invariable con la temperatura y con la conversión, al menos, en el intervalo de conversiones considerado ($\alpha_t = 0,2-0,8$). Los valores de energía de activación que aparece en la tabla 5.7 correspondientes a grados de conversión bajos (0,1) se han omitido, pues se desvían ligeramente de la tendencia general. Este efecto, ya observado en el análisis por FTIR, podría ser debido, entre otros a problemas de termostatación de la muestra en los primeros estadios del curado.

Tabla 5.7.- Energías de activación aparentes (kJ/mol) de las muestras APTES-M y APDES-M.

α	APTES-M-Py	APDES-M-Py
0.2	--	46
0.3	32	44
0.4	34	46
0.5	35	47
0.6	36	47
0.7	37	48
Media	35 ± 2	46 ± 2

Los resultados de la tabla 5.7 indican la existencia de ligeras diferencias en el curado debidas al efecto del recubrimiento. Estas diferencias, reflejan el comportamiento que ya, en el apartado 5.1.1, habían sido observadas por FT-NIR (véase tabla 5.1). Los resultados de la tabla anterior, (5.7), confirman que, la localización del cromóforo en la matriz suele reproducir los resultados del sistema global, en su conjunto. Es decir, la información que permite obtener es similar a la que se obtendría con un método cuya respuesta sea asociada a la totalidad del sistema, como por ejemplo, FTIR.

En el apartado 5.1.1 se discutió el efecto del recubrimiento en el proceso de curado de este tipo de sistemas. En dicho apartado se justificaron las variaciones en las energías de activación observadas, en términos de un posible efecto catalítico debido a la mayor concentración de grupos hidroxilo en los recubrimientos de superficies silícicas con APTES. La caracterización de los distintos recubrimientos, tanto por FTIR como por TGA, (apartado 3.3) indicó que los sustratos tratados con APTES eran los que presentaban una mayor cantidad de agua. Este resultado, permitiría justificar un mayor efecto catalítico en este recubrimiento durante el proceso de curado.

5.3.2.-Curado en la interfase partícula de sílice/matriz epoxi. Efecto del recubrimiento.

El grupo pireno se ancló químicamente al recubrimiento por reacción del cloruro de 1-pirenosulfonilo con los grupos amino del silano presentes en los recubrimientos empleados (§ 3.3.2). El estudio del curado en la interfase se hizo en función del recubrimiento, siendo los silanos empleados en el mismo APTES y APDES. En la figura 5.23 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución temporal del espectro de emisión de la pirensulfonamida (PSA) anclada en la interfase para la muestra APTES-S-Py. En el caso de la muestra APDES-S-Py, se obtuvo una variación similar con el tiempo independientemente de la temperatura de curado.

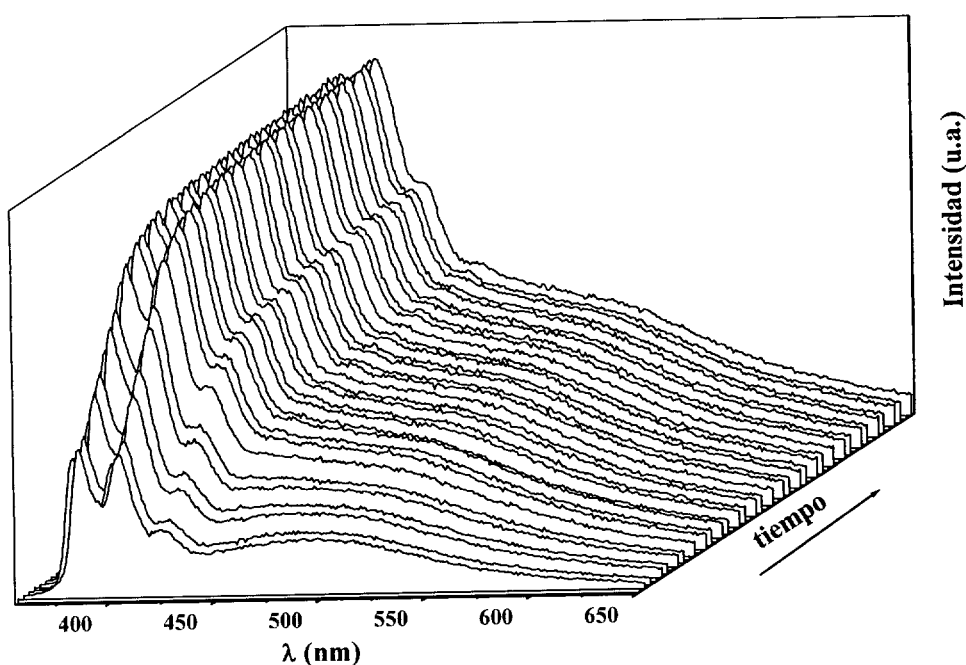


Figura 5 23.- Evolución temporal del espectro de emisión de la PSA anclada en la muestra APTES-S-Py durante un curado isoterma a $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El cálculo de la intensidad integrada de fluorescencia para cada uno de los espectros en función del tiempo, se empleó como parámetro fotofísico para hacer el seguimiento del curado a partir de la definición del grado de avance de reacción en términos de fluorescencia, α_1 , según la ecuación (5.6).

En la figura 5.24 se muestra la variación de esta conversión en términos de intensidad de fluorescencia, α_f , para la muestra APTES-S-Py durante un curado isoterma a 70 °C. En el caso del otro recubrimiento estudiado se obtuvieron variaciones similares a las de esta figura.

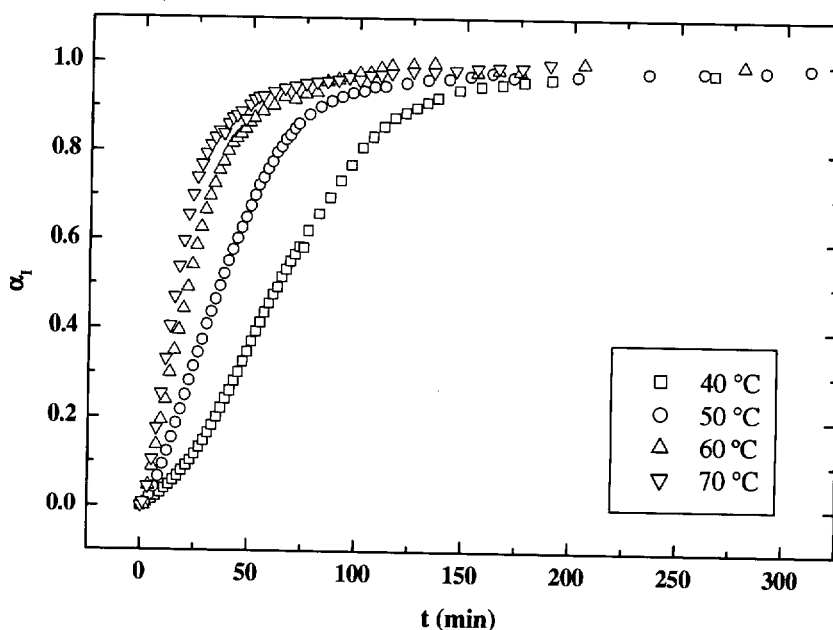


Figura 5.24.- Representación de la conversión de fluorescencia frente al tiempo para la muestra APTES-S-Py a cuatro temperaturas de curado, 40, 50, 60 y 70 °C.

El estudio cinético en la interfase del material compuesto se realizó aplicando el modelo cinético general descrito en apartados anteriores, para obtener así unas energías de activación aparentes del proceso de curado, pero ahora en la interfase. Los resultados obtenidos para los dos recubrimientos son los que se incluyen en la tabla 5.8.



Tabla 5 8.- Energías de activación aparentes (en kJ/mol) del APTES-S-Py y APDES-S-Py.

α	APTES-S-Py	APDES-S-Py
0.2	43	40
0.3	42	41
0.4	39	42
0.5	40	42
0.6	40	41
0.7	39	41
Media	40 \pm 2	41 \pm 1

Según los datos reflejados en la tabla 5.8 no existen diferencias significativas en las energías de activación del proceso de curado por efecto del recubrimiento (APTES o APDES). Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado anterior en los estudios del curado en la interfase con cloruro de dansilo (apartado 5.2.1). Por tanto, en este caso podrían emplearse los mismos argumentos para explicar los resultados obtenidos. Todos los estudios realizados hasta el momento en el presente capítulo parecen apuntar que el anclaje de una especie como el pireno en la región de acoplamiento produce un cambio sustancial en las propiedades de la interfase. Un posible efecto podría ser una gran variación en el carácter hidrofílico de la superficie silícica. La incorporación de moléculas de pireno, un hidrocarburo aromático polinuclear, aún en pequeñas cantidades ($\sim 10^{-8}$ mol/g), debe suponer un aumento en la hidrofobicidad superficial del recubrimiento lo suficientemente grande como para no apreciar diferencias, en términos de interacción partícula-mezcla reactiva para los recubrimientos estudiados.

Comparando estos resultados con los obtenidos en la interfase fibra de vidrio/matriz, se llega a la conclusión de que el recubrimiento si que afecta el curado a escala interfacial cuando el sustrato es fibra de vidrio. En trabajos previos realizados con fibra de vidrio [32], se estimó una concentración de cromóforo anclado en la superficie del orden de $\sim 10^{-9}$ mol/g. Remitiendo al lector al apartado 3.3.3, la concentración de cromóforo de los refuerzos empleados es del orden de $\sim 10^{-8}$ mol/g, un orden de magnitud mayor. Estas diferencias en la

concentración superficial de cromóforo permitirían justificar las diferencias observadas como consecuencia de un mayor efecto hidrofóbico en el caso de las partículas de sílice.

En la figura 5.24, se ha representado, a modo de ejemplo, la curva maestra obtenida para muestra APTES-S-Py, aplicando el método del factor desplazamiento para una conversión de 0.5. De nuevo, se observa un buen solapamiento durante prácticamente todo el intervalo de conversiones. Esta observación parece sugerir que el mecanismo de la reacción también es homogéneo en la interfase del material compuesto y confirma los resultados presentados en la tabla 5.8.

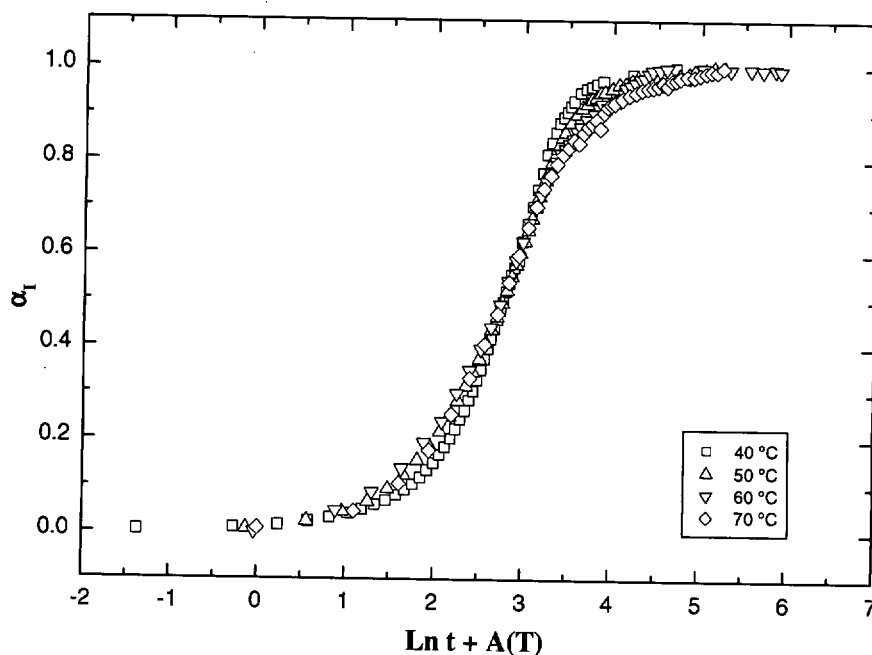


Figura 5.25.- Representación de la curva maestra obtenida por fluorescencia para la muestra APTES-S.

5.3.3.- Comparación interfase/matriz. Efecto del recubrimiento.

En la figura 5.26 se representa, para los dos recubrimientos estudiados, la conversión en términos de intensidad de fluorescencia cuando el PSA está anclado en la matriz α_1^M frente a la misma conversión cuando el PSA está anclado a la interfase, α_1^I .

En la muestra con sílice modificada con APDES (figura 5.26.a) se pueden observar dos regiones con distinta pendiente. El resultado obtenido es similar al representado en la figura 5.18.a para el estudio análogo realizado en fibras de vidrio con DNS como marcador. Sin embargo, en el caso que nos ocupa la diferencia de pendientes entre las dos regiones no es tan marcada. Esta semejanza en el comportamiento parece sugerir que los argumentos empleados en el caso de la fibra de vidrio son extrapolables a las partículas de sílice. La explicación de este comportamiento se justificó en términos de una mayor concentración de grupos reactivos en la interfase que en la matriz, lo cual se refleja en la mayor velocidad observada durante los primeros instantes de la reacción (hasta $\alpha \sim 0,5$). Una mayor velocidad en los instantes iniciales, en este tipo de sistemas va asociado a un mayor aumento en la viscosidad del medio. Según lo estudiado hasta el momento, el anclaje del fluoróforo a la interfase parece afectar considerablemente a sus propiedades. Cuando se emplea PSA como marcador, con mucho menor carácter polar que el grupo dansilo (DNS), el grado de interpenetración que puede producirse en la interfase es mucho menor que cuando se emplea dansilo. Por tanto, las diferencias de velocidad observadas entre la fibra de vidrio y la sílice apuntan, de nuevo, a un efecto hidrofóbico del marcador. La presencia del PSA podría reducir el grado de interpenetración de la mezcla DGEBA/EDA en la interfase y consecuentemente, la reactividad con los grupos amino del silano anclado a la sílice.

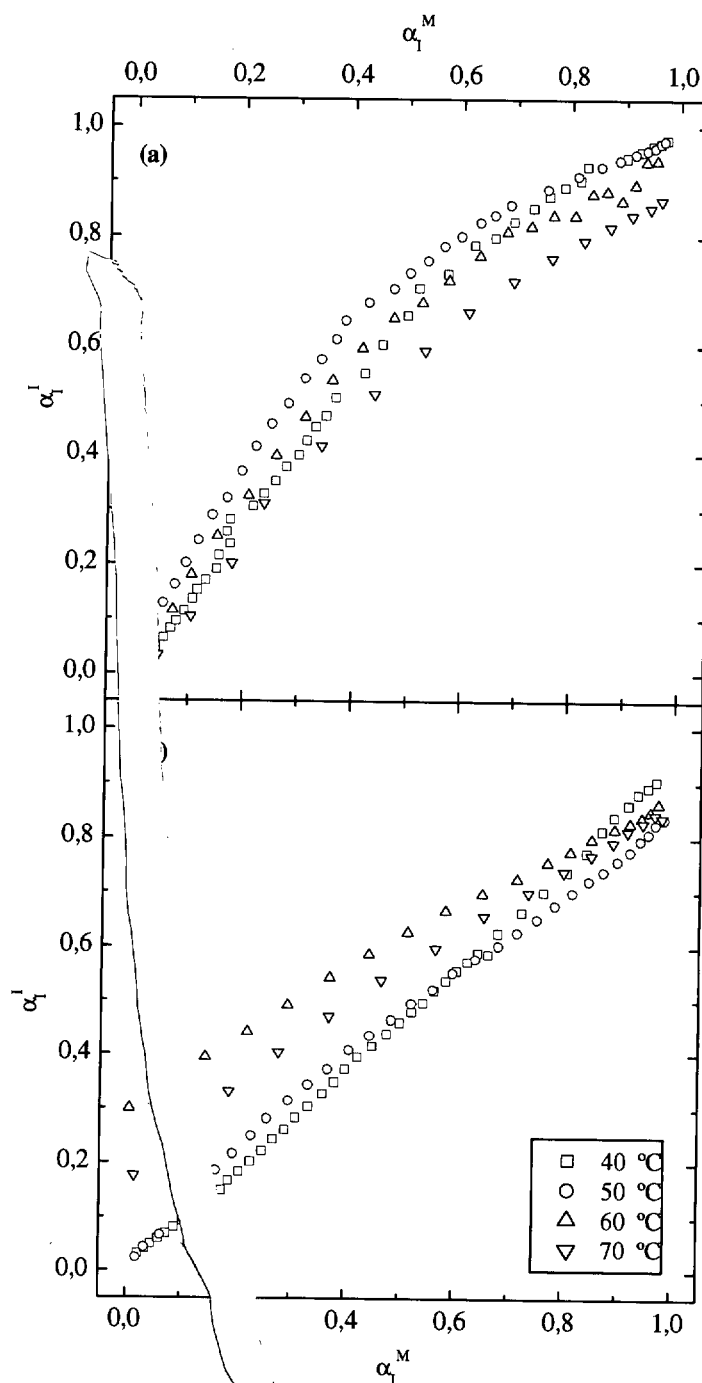


Figura 5.26.- Comparación del grado de avance de reacción de fluorescencia, α_I , en la interfase y en la matriz para los recubrimientos: (a) APDES y (b) APTES.

Por otro lado en la parte inferior de la figura 5.26 se presenta el resultado de la comparación entre el curado en la interfase y el curado en la matriz correspondiente a la muestra con sílice modificada con APTES. Se puede observar que existe una correlación prácticamente

lineal. Este resultado estaría de acuerdo también con los obtenidos para el estudio realizado con DNS en sistemas fibra de vidrio/matriz epoxi, apartado 5.2.2 (figura 5.19) si consideramos un efecto menos pronunciado en el caso que nos ocupa. Además, considerando las concentraciones de cromóforo determinadas en la caracterización (apartado 3.3.3), el recubrimiento con APTES, es el que mayor concentración presenta, lo cual contribuiría a acentuar este efecto hidrofóbico observado.

5.3.4.- Efecto del recubrimiento. Comparación fluorescencia/FT-NIR.

Con objeto de comparar los resultados obtenidos por fluorescencia e infrarrojo en la figura 5.27 se representa la conversión en términos de intensidad de fluorescencia de la especie PSA frente a la conversión epoxi obtenida por FTIR se observa un comportamiento prácticamente lineal del grado de avance de reacción con la conversión epoxi para temperaturas de curado bajas (40 °C). A medida que aumenta la temperatura se observa un aumento en la curvatura de la representación. Esta observación puede justificarse de manera similar al caso de las fibras de vidrio (apartado 5.2.2. (ii)). Durante los primeros instantes de la reacción, los cambios más importantes que se producen son debidos a la reacción química, mientras que a partir de la gelificación, los cambios debidos a reacción química son cada vez menores, pero los cambios en viscosidad que estos producen son cada vez mayores. Esto se traducen en un aumento de la pendiente en el último tramo de la representación.

Por tanto, a partir del estudio de los resultados por fluorescencia y por infrarrojo, es posible obtener información complementaria del sistema analizado. Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, los procesos que se siguen con ambas técnicas son diferentes y, por tanto, la información que va a aportar cada uno de ellos es de fenómenos distintos. En el caso del FT-NIR, se sigue un proceso químico, mientras que por fluorescencia, se sigue un proceso físico: la llegada al estado vítreo del sistema.

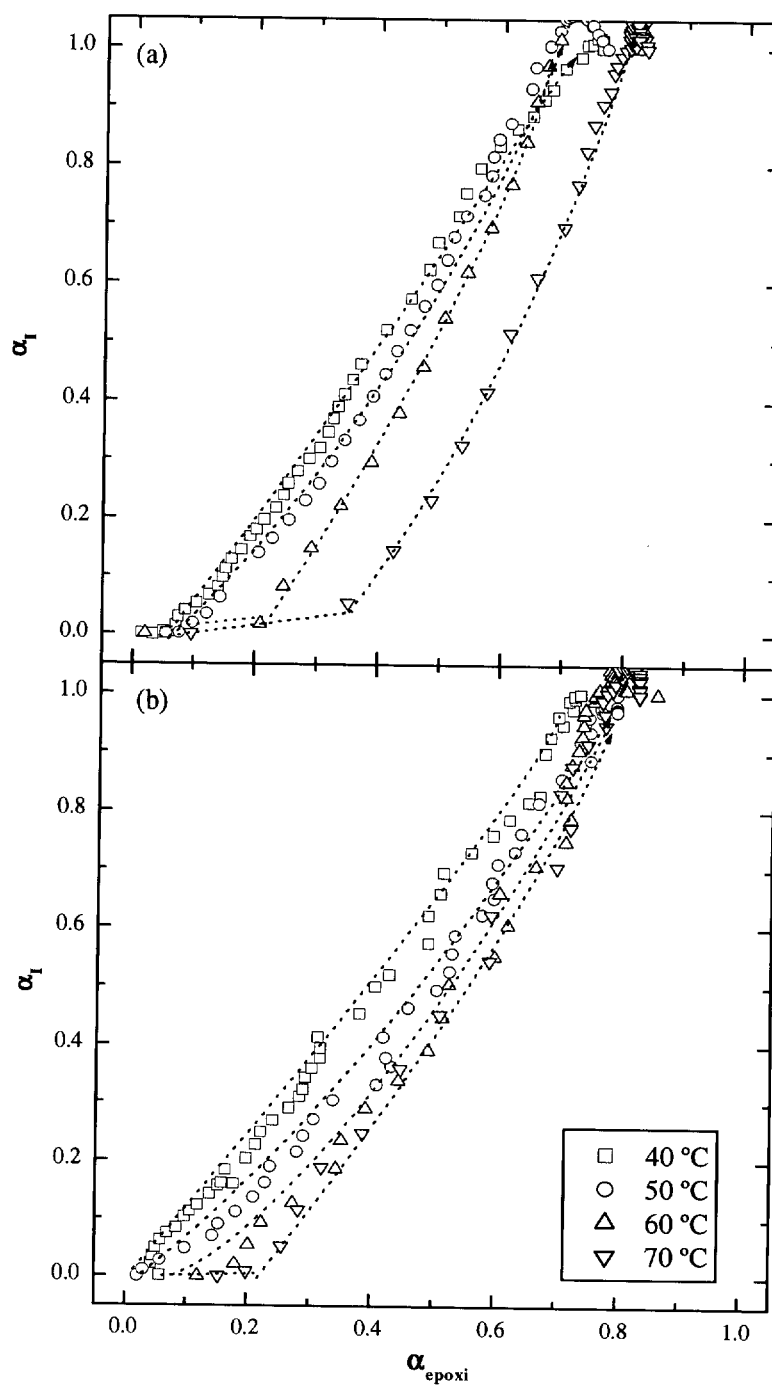


Figura 5.27.- Representación de la variación de α_I con el grado de conversión epoxi de las muestras: (a) APDES-M-Py y (b) APTES-M-Py.

REFERENCIAS

- [1] S. Paz-Abuín, A. López-Quintela, M. Varela, M. Pazos-Pellín, P. Prendes, *Polymer*, 38, 3117 (1997).
- [2] J. Mijovic, S. Andjelic, *Macromolecules*, 28, 2787 (1995).
- [3] D. Roşu, F. Mustata, C.N. Casçaval, *Thermochimica Acta*, 370, 105 (2001).
- [4] M. I. G. Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, D. Samios, *Polymer*, 38, 1017 (1997).
- [5] N. Poisson, L.G. Lachenal, H. Sautereau, *Vibrational Spectroscopy*, 12, 237 (1996).
- [6] V.L. Zvetkov, *Polymer*, 42, 6687 (2001).
- [7] M. K. Um, I. M. Daniel, B. S. Hwang, *Composites Science and Technology*, 62, 29 (2002).
- [8] D. L. Woerdeman, J. K. Spoerre, *Polymer Composites*, 18, 133 (1997).
- [9] J. P. Dunkers, J. L. Lenhart, S. R. Kueh, J.H. van Zanten, S. G. Advani, R. S. Parnas, *Optics and Lasers in Engineering*, 35 91 (2002).
- [10] B. Serrano, B. Levenfeld, J. Bravo, J. Baselga, *J. Polym. Ing. Sci.*, 36, 175 (1996).
- [11] F. Mikeš, J. González-Benito, J. Baselga, *Book of Abstracts, XVIII IUPAC Symposium on photochemistry, Dresden, Germany, July 22, (2000).*
- [12] R. O. Loutfy, *Macromolecules*, 14, 270 (1981).
- [13] J. C. Song, C. S. P. Sung, *Macromolecules*, 26, 4818 (1993).
- [14] R. Vatanparast, S. Li, K. Hakala and H. Lemmetyinen, *Macromolecules*, 33, 438 (2000).
- [15] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, L. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 8, 1357 (1970)
- [16] N. Gupta, I. K. Varma, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 1759 (1998).
- [17] M. Lu, Mija SMI, S. Kim, *Polymer Engineering and Science*, 39, 274, (1999).
- [18] H. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29, 1702 (1957).
- [19] J. R. Lakowicz, *principles of fluorescence spectroscopy*, Plenum Press, New York.(1999).
- [20] W. Rettig, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 95, 259 (1991).
- [21] U. P. Strauss, G. Vesnaver, *The Journal of Physical Chemistry*, 79, 1558 (1975)
- [22] S. R. Meech, D.V. O'Connor, D. Phillips, *J. Chem.Soc., Faraday Trans. 2*, 79, 1563 (1983).
- [23] W. F. Jager, A. A. Volkers, D. C. Neckers, *Macromolecules*, 28, 8153 (1995).

- [24] I. Rückert, A. Demeter, O. Morawski, W. Kühnle, E. Tauer, K. A. Zachariasse, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 1958 (1999).
- [25] (a) R. O. Loufty, *Macromolecules*, 14, 270 (1981); (b) Enrique Fernández Salvador, *Síntesis y estudio fotofísico de sondas y marcadores fluorescentes. Seguimiento de procesos de fotopolimerización y fotodegradación. Aplicación en adhesivos. Tesis doctoral. U.C.M.-C.S.I.C. Madrid* (2001)
- [26] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1991).
- [27] F. Mikes, J. González-Benito, J. Baselga, *Polymer*, enviado.
- [28] F. Mikes, J. González-Benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *Polymer*, 43, 4331 (2002).
- [29] F. Mikes, J. Baselga, S. Abuín, *European Polymer Journal*, 38, 2393 (2002).
- [30] F. M. Winnik, *Chem. Review*, 93, 587 (1993).
- [31] J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, J. Baselga, *Journal of Luminiscence*, 72-74, 451 (1997).

CAPÍTULO 6

DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA DE RECUBRIMIENTOS POLIORGANOSILOXÁNICOS. EFECTO DEL pH Y LA TEMPERATURA.

CAPÍTULO 6: DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA DE RECUBRIMIENTOS POLIORGANOSILOXÁNICOS. EFECTO DEL pH Y LA TEMPERATURA.

Experimentalmente se ha demostrado que los recubrimientos de sustratos silícicos con silanos no se distribuyen homogéneamente sobre toda la superficie silícica. El recubrimiento poliorganosiloxánico no es una película continua sino que forma islas microscópica que presentan unas dimensiones fácilmente observables por SEM [1]. Dentro de estas islas la estructura tampoco es uniforme. Generalmente, esta estructura se describe por una red tridimensional en gradiente en el grado de entrecruzamiento del polímero que la recubre desde la superficie silícica hasta la capa más externa de silano [2-5].

Desde un punto de vista tecnológico, una de las propiedades más importantes que los silanos imparten a los materiales compuestos y juntas adhesivas es la protección contra los efectos del agua tanto en estado líquido como en fase vapor. En presencia de agua, las propiedades mecánicas de los materiales compuestos disminuyen en función del tiempo de exposición. Sin embargo, cuando los polisiloxanos están presentes en la interfase, la velocidad de degradación física y mecánica disminuye considerablemente.

Hasta el momento, hay pocos trabajos que traten de explicar cuál es la base fundamental del mecanismo de acción del agua en las propiedades interfaciales de los materiales compuestos

o las juntas adhesivas. Probablemente, esta falta de información reside en la gran dificultad para caracterizar interfases así como las reacciones que en ellas ocurren a escala molecular.

A continuación se presenta el estudio del proceso de degradación hidrolítica de recubrimientos siloxánicos de partículas de sílice en condiciones controladas (pH y temperatura). Para estudiar el efecto del recubrimiento se empleó sílice silanizada con tres recubrimientos distintos, APTES, APDES y APTES-50 (mezcla 1:1 de APTES y APDES) y marcadas con cloruro de pirenosulfonilo (PSC), vía formación de la correspondiente sulfonamida (§ 3.3.1 y 3.3.2.).

El montaje experimental para llevar a cabo las medidas es el descrito en el esquema 3.2. Con objeto de realizar el correspondiente análisis cinético del proceso de hidrólisis el seguimiento se realizó a distintas temperaturas (10, 20, 30, 40 y 50 °C). La influencia del pH se estudió a 4, 7 y 10 cubriéndose así los medios ácido, neutro y básico respectivamente.

6.1.- EFECTO DEL RECUBRIMIENTO POLIORGANOSILOXÁNICO Y LA TEMPERATURA.

La figura 6.1 muestra un ejemplo de la evolución temporal del espectro de emisión de la especie pirenosulfonamida (PSA) durante un experimento completo de hidrólisis. Se puede observar que la forma del espectro se mantiene constante con el tiempo, a excepción del aumento de intensidad observado como consecuencia del aumento de concentración de PSA en la disolución a medida que progresa la hidrólisis del recubrimiento. En la figura, se puede observar cómo, a tiempos largos de experimento, no aparece una banda ancha alrededor de 500 nm que pueda asignarse a la formación de excímeros o exciplejos en disolución. Este hecho es indicativo de que la concentración que hay en el medio no llega a ser lo suficientemente alta como para que se formen.

Un dato importante para la posterior interpretación de los resultados obtenidos es la estabilidad de la PSA formada. Para comprobar dicha estabilidad en los medios empleados, se prepararon dos disoluciones saturadas de la sonda modelo PSA-Pr a pH = 4 y pH = 10 y se mantuvieron 24 h en un baño termostático a 50 °C. Transcurrido este tiempo, se realizó

una cromatografía en capa fina, observándose una sola mancha. Estos experimentos confirmaron que la PSA es estable, al menos, en los medios y las condiciones empleados para la realización de estos experimentos. La estabilidad a pH = 7, se había comprobado en un trabajo previo [6].

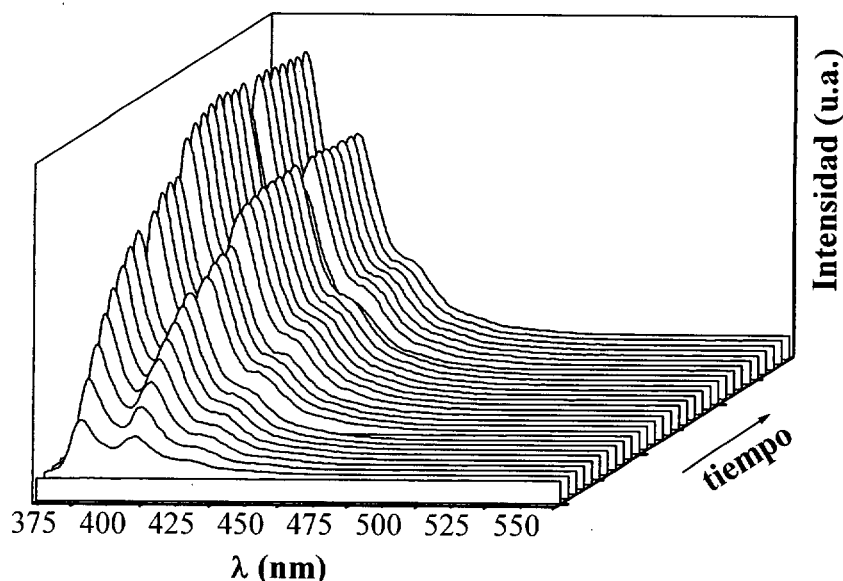


Figura 6.1.- Evolución temporal del espectro de emisión de la especie piresulfonamida durante un experimento de degradación hidrolítica para una muestra de APTES a pH = 7 y T = 50 °C.

6.1.1.-Análisis de resultados. Modelo cinético.

Se define un parámetro que se ha denominado *grado de alcance del equilibrio*, α . Este parámetro representa la proximidad a la que el sistema se encuentra del equilibrio de hidrólisis:

$$\alpha = \% \text{ degradación} = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \cdot 100 \quad (6.1)$$

donde I_t representa la intensidad integrada a un tiempo t , I_0 representa la intensidad inicial ($t = 0$) e I_∞ representa la intensidad para un tiempo infinito. Este valor (I_∞) se obtuvo por ajuste

de la representación de intensidad integrada frente al tiempo a una función y una posterior extrapolación a tiempos muy superiores al del experimento. A partir de la expresión anterior, se puede comprobar, que α deberá ser proporcional a la concentración de PSA presente en la disolución, dado que se ha definido como un cociente de intensidades, y, por tanto, se eliminan todas las contribuciones debidas a factores externos (temperatura, intensidad de la lámpara, ...). La figura 6.3 muestra el grado de degradación hidrolítica en función del tiempo de inmersión de la sílice, para cada uno de los recubrimientos estudiados, APTES, APTES-50 y APDES (a, b y c, respectivamente) a las cinco temperaturas medidas, a un pH de 7.

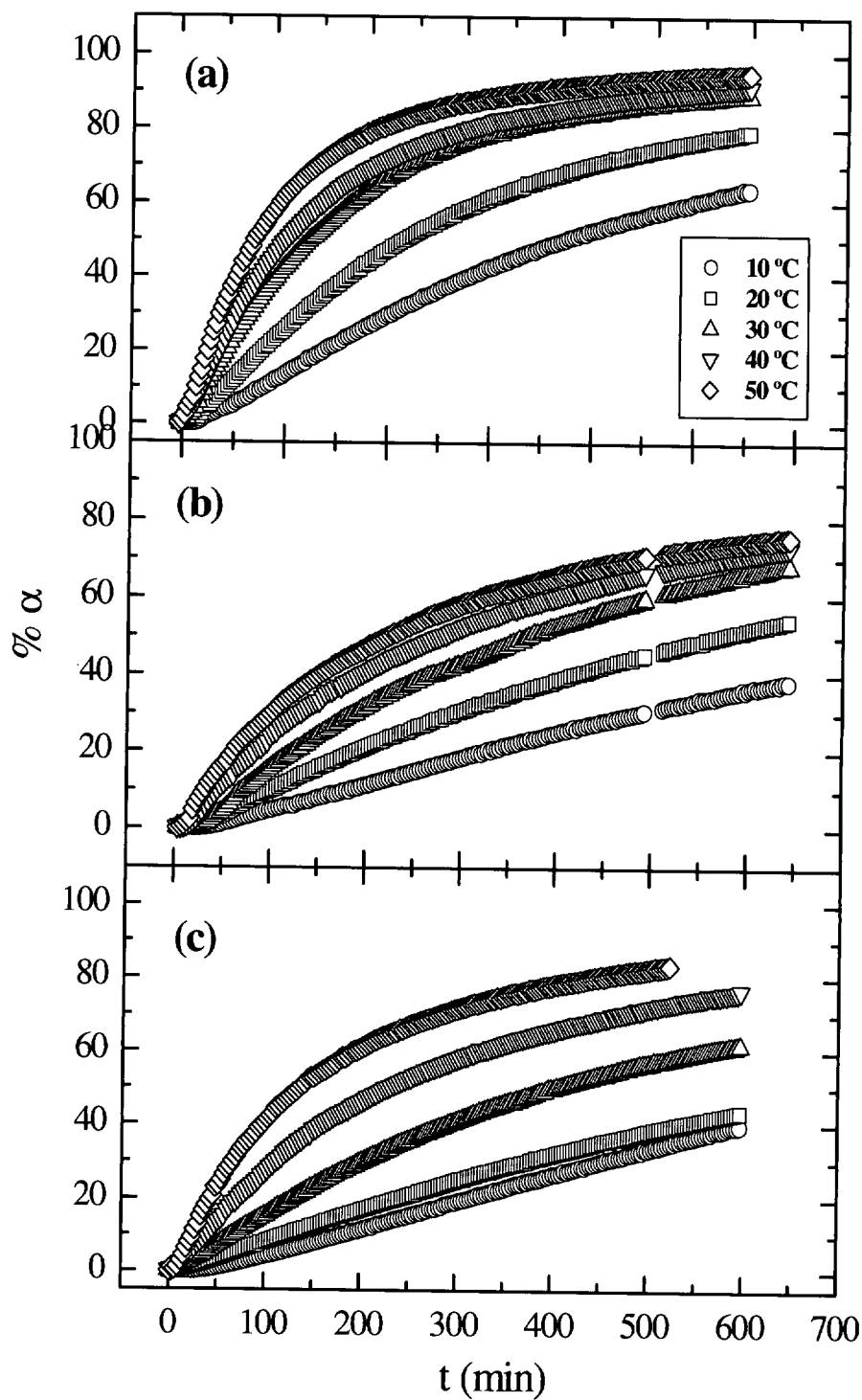


Figura 6.2.- Grado de degradación hidrolítica, α , en función del tiempo de inmersión para las muestras recubiertas con: (a) APTES; (b) APTES-50 y (c) APDES a pH 7.

Todas las muestras presentan el mismo comportamiento independientemente de la temperatura. En la representación se puede observar que hay un primer tramo aproximadamente lineal, en el que los cambios de intensidad de fluorescencia son muy acusados, y un segundo tramo, a tiempos más largos en el que se tiende a una estabilización. La comparación de las figuras 6.2 (a), (b) y (c), permite establecer un orden cualitativo de la velocidad de degradación de los recubrimientos a pH 7 y a una temperatura dada: APTES > APTES-50 > APDES.

Para realizar el correspondiente análisis cinético vamos a considerar que el proceso de degradación hidrolítica se puede describir en términos de una ecuación cinética general de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (6.2)$$

donde **k** es la constante cinética cuya dependencia con la temperatura es de tipo Arrhenius, y α es el grado de alcance del equilibrio hidrolítico y **n** es el orden parcial. Integrando en la ecuación 6.1 para un determinado grado de equilibrio hidrolítico, y tomando logaritmos neperianos se llega a:

$$\text{Lnt} = \text{Lnf}(\alpha) - \text{LnA} + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.3)$$

siendo **A** el factor pre-exponencial y **E_a** la energía de activación del proceso, α es el grado de alcance del equilibrio hidrolítico, **R** la constante universal de los gases y **T** la temperatura absoluta. La representación del logaritmo neperiano del tiempo, frente a la inversa de la temperatura absoluta, para valores constantes α , da lugar a rectas que de cuya pendiente se puede calcular una energía de activación aparente o global del proceso.

En la figura 6.3, se muestra, a modo de ejemplo, la representación de Arrhenius obtenida con este método para la muestra APTES. Se puede observar que para distintas conversiones

que van desde 10% hasta el 60% se obtienen aproximadamente líneas paralelas cuyos ajustes a líneas rectas tienen correlaciones superiores a 0,99. Para el resto de muestras estudiadas APTES-50 y APDES se obtuvieron representaciones similares.

A partir de aquí, de las pendientes de las rectas de la figura 6.3 y de las correspondientes a las muestras APTES-50 y APDES, se calculan las energías de activación recogidas en la tabla 6.1.

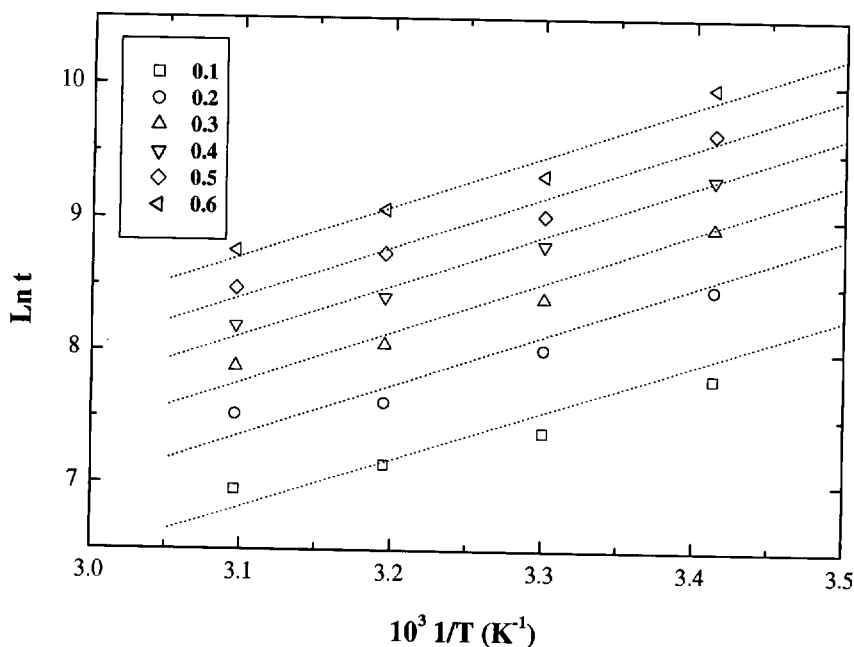


Figura 6.3.- Representación de Arrhenius a distintos grados de alcance de equilibrio hidrolítico para el recubrimiento APTES.

Por otra parte, el análisis cinético, se puede hacer en términos de la velocidad de hidrólisis. Tomando logaritmos neperianos en la ecuación (6.2) resulta:

$$\text{Ln} \frac{d\alpha}{dt} = \text{Ln} k + n \text{Ln}(1 - \alpha) \quad (6.4)$$

Así, la representación del $\text{Ln} \frac{d\alpha}{dt}$ frente a $\text{Ln}(1 - \alpha)$ debería dar una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen, proporcionarían un orden parcial de la reacción, n , y una

constante cinética a esa temperatura (**Ln k**), respectivamente. La representación de Arrhenius de las correspondientes constantes proporciona una energía de activación, también recogida en la tabla 6.1 como representación B.

Tabla 6.1.- Resumen de los valores de energía de activación obtenidos para las distintas muestras (APTES, APTES-50 y APDES) a pH 4, 7 y 10 (representaciones A y B).

pH	Representación	$\alpha(\%)$	Ea (kcal/mol)		
			APTES	APTES-50%	APDES
4	A	10	9,3	10	7,8
		20	9,2	10	7,4
		30	8,5	11	6,8
		40	7,9	10	6,2
	media		8,7 \pm 0,6	10,2 \pm 0,5	7,0 \pm 0,7
	B		14 \pm 1	14,5 \pm 0,4	6 \pm 2
7	A	10	7,1	8,6	10,4
		20	7,5	8,3	10,3
		30	7,5	8,5	10,2
		40	7,5	8,3	10,1
		50	7,5	-	-
		60	7,5	-	-
	media		7,5 \pm 0,2	8,4 \pm 0,5	10,2 \pm 0,1
	B		8,9 \pm 0,8	9,8 \pm 0,7	9,6 \pm 1,2
10	A	10	8,4	9,0	9,7
		20	8,0	8,5	8,9
		30	8,0	8,5	8,4
		40	8,0	8,2	8,3
	media		8,1 \pm 0,2	8,5 \pm 0,3	8,8 \pm 0,6
	B		7,8 \pm 0,7	13 \pm 3	12 \pm 1

Las energías de activación aparentes calculadas a partir de la segunda representación, se han obtenido a partir de la representación posterior de los valores de $\ln k$ obtenidos frente a la inversa de la temperatura absoluta, suponiendo, de nuevo, una dependencia de tipo Arrhenius de k con la temperatura. Los datos así obtenidos también se incluyen en la tabla 6.1, junto con los del primer análisis (representación A).

En la figura 6.4 se representa, a modo de ejemplo, logaritmo neperiano de la velocidad de degradación hidrolítica en función del logaritmo neperiano de $(1-\alpha)$ a las distintas temperaturas para la muestra denominada APTES. Se puede observar que para cada temperatura los datos se ajustan aproximadamente a líneas rectas en todos los casos con correlaciones superiores a 0,98. Para el resto de las muestras estudiadas (APTES-50 y APDES) se obtuvieron resultados similares.

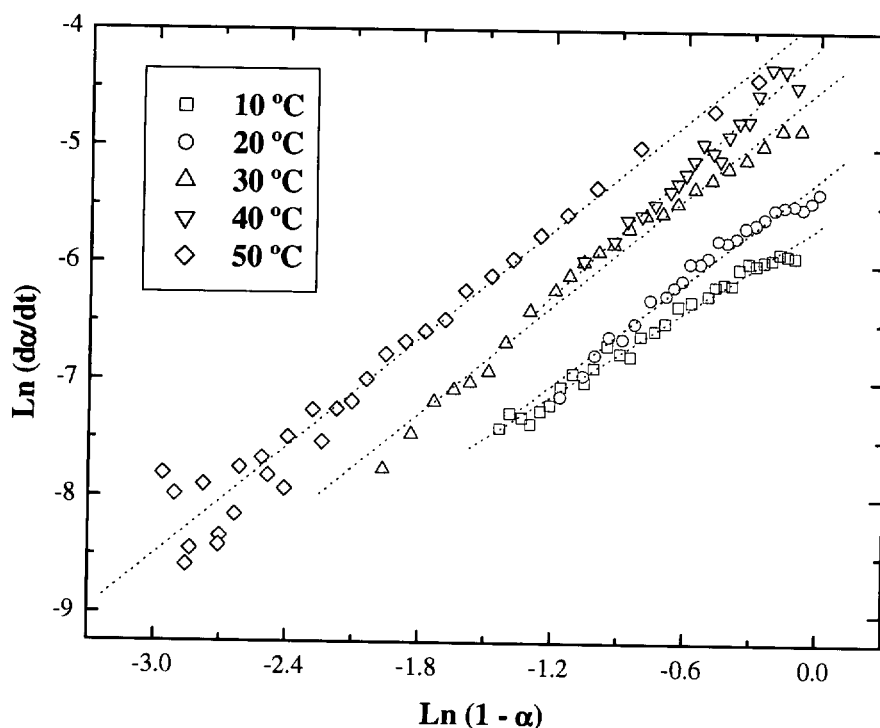


Figura 6.4.- Representación del logaritmo neperiano de la velocidad de degradación hidrolítica en función del logaritmo neperiano de $(1-\alpha)$ (APTES) a las distintas temperaturas.

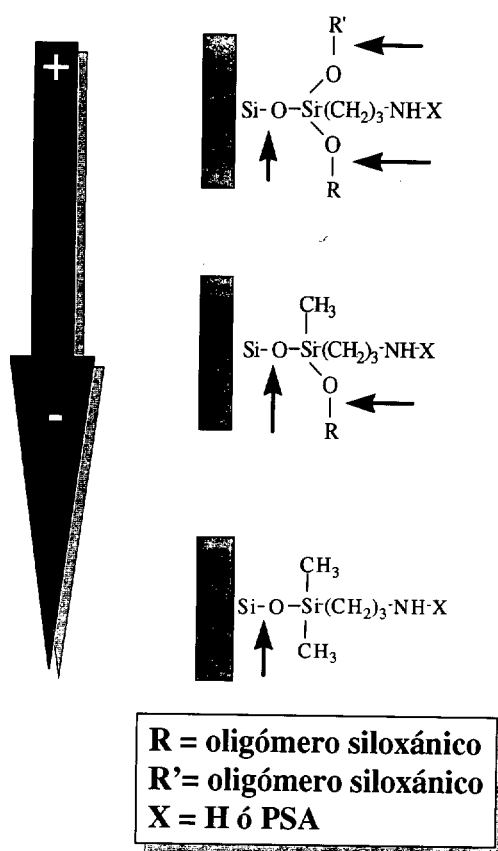
Esta representación permitió obtener un orden parcial, n , con respecto a la concentración de enlaces siloxánicos de aproximadamente 1,5, para todos los casos estudiados. Este resultado

sugiere que el mecanismo de degradación hidrolítica no cambia con el tipo de agente de acoplamiento empleado. Como cabía esperar, los resultados obtenidos a partir de ambas representaciones son prácticamente coincidentes en todos los casos. Las ligeras diferencias encontradas en algún caso, se deben al mayor ruido asociado a la segunda representación, consecuencia de las operaciones matemáticas. La energía de activación parece aumentar de APTES (trifuncional) a APDES (difuncional), es decir, a medida que la funcionalidad disminuye. Únicamente hay una excepción a este comportamiento, que es para el caso del recubrimiento con APDES, a pH 4. Este comportamiento se tratará de explicar a partir de los resultados del estudio completo.

Los resultados obtenidos podrían ser un indicativo de que, en medio acuoso, es más difícil romper los enlaces siloxánicos formados entre los silanoles del silano y los de la superficie silícica, que aquellos formados por condensación de silanoles de silanos cercanos, es decir, aquellos que dan lugar a la segunda, tercera, y sucesivas capas del recubrimiento poliorganosiloxánico. Este comportamiento ya se había descrito en estudios previos realizados empleando como sustrato fibras de vidrio y silanos con distinta funcionalidad: mono-, di- y trifuncionales, observándose un aumento de la velocidad de degradación con la funcionalidad del silano [6]. El esquema 6.1 refleja con claridad este argumento.

Todas estas observaciones podrían ser indicativas, por tanto, de la existencia de un mayor número de enlaces del tipo $(\text{Si-O-Si})_{\text{silano}}$, que son los más fácilmente hidrolizables, en aquella muestra cuya velocidad de hidrólisis sea la mayor. Si esto fuera así, el recubrimiento con APTES, con mayor velocidad de hidrólisis, debería poseer mayor número de enlaces $(\text{Si-O-Si})_{\text{silano}}$, lo cual es de esperar debido a su más alta funcionalidad. F.R. Jones [2] y otros [8-9] demostraron que los enlaces en la superficie silícica son los más difícilmente hidrolizables por extracción con disolventes.

Degradación hidrolítica (velocidad)



Esquema 6. 1.- Esquema representativo de la relación existente entre tipo de enlace siloxánico y velocidad de degradación hidrolítica (tomado de referencia [6]).

En la figura 6.5, se ha representado la velocidad de degradación hidrolítica inicial, $\frac{d\alpha}{dt}$ frente a la temperatura para cada una de los recubrimientos estudiados (APTES, APTES-50 y APDES) a los distintos pH (4, 7 y 10). Los resultados obtenidos sugieren que la velocidad de degradación hidrolítica aumenta al hacerlo la funcionalidad del silano, confirmándose así las observaciones anteriores. Sin embargo, esta representación permite apreciar que, entre el APTES-50 y APDES no parecen existir diferencias significativas, al menos en los instantes iniciales de la reacción. Por otra parte, también se puede observar cómo la velocidad de hidrólisis aumenta con el pH, sugiriendo un efecto catalítico. Este aspecto se tratará con más detalle en el siguiente apartado.

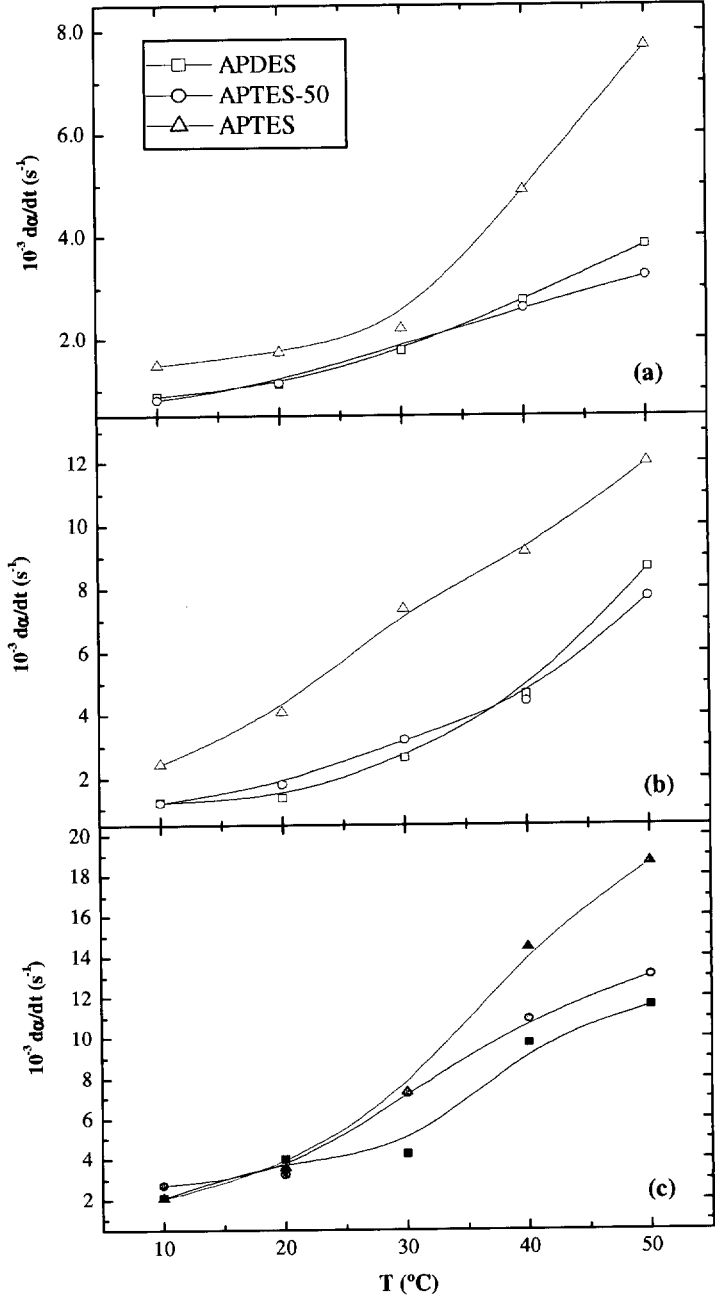


Figura 6.5.- Representación de la velocidad de degradación hidrolítica con la temperatura para cada uno de los recubrimientos: APTES (verde), APTES-50 (rojo) y APDES (negro) a: (a) pH = 4; (b) pH = 7 y (c) pH = 10.

6.2.- EFECTO DEL pH.

La figura 6.6 muestra el efecto del pH (4, 7 y 10) en la velocidad de degradación hidrolítica a 50 °C, para cada una de las muestras estudiadas. En todos los casos se observa un aumento de la velocidad de degradación con el pH. Este resultado sugiere por tanto la existencia de una catálisis básica.

Por otra parte, la comparación de las figuras 6.6 a, b y c, permite concluir que el efecto del pH aumenta con la funcionalidad del silano.

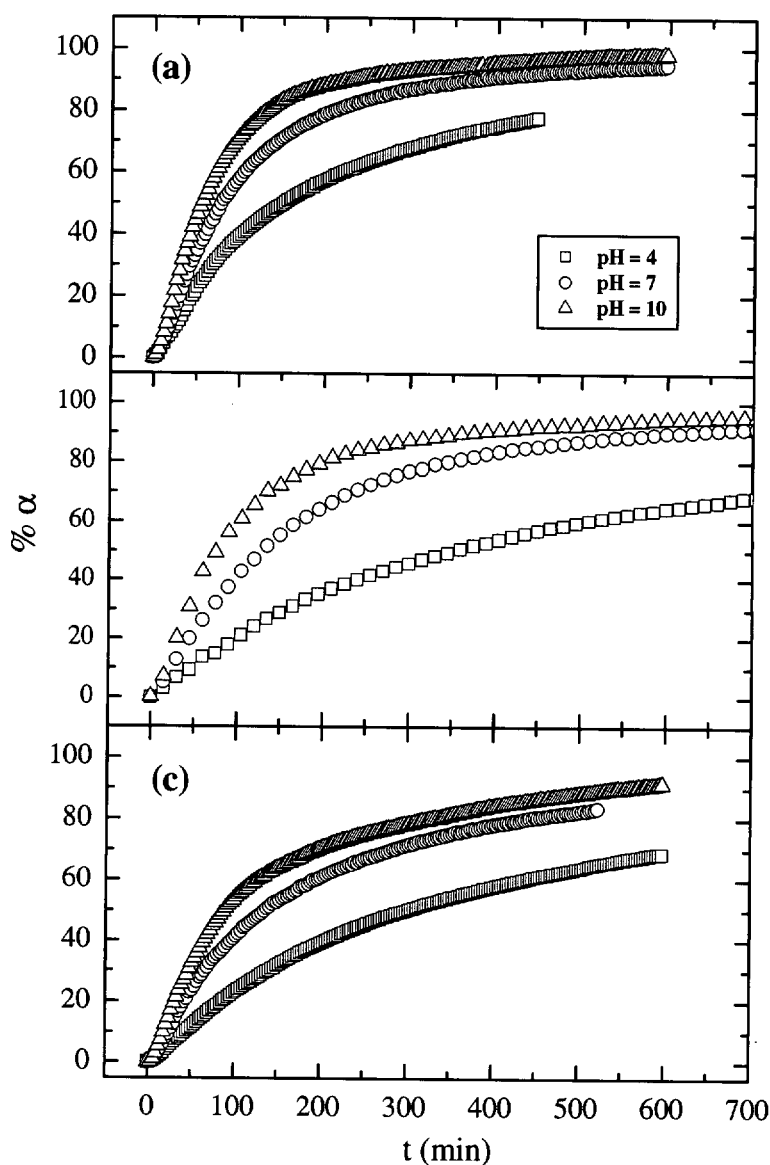


Figura 6.6.- Degradación hidrolítica en función del tiempo de inmersión a 50 °C: (a) APTES, (b) APTES-50, y (c) APDES.

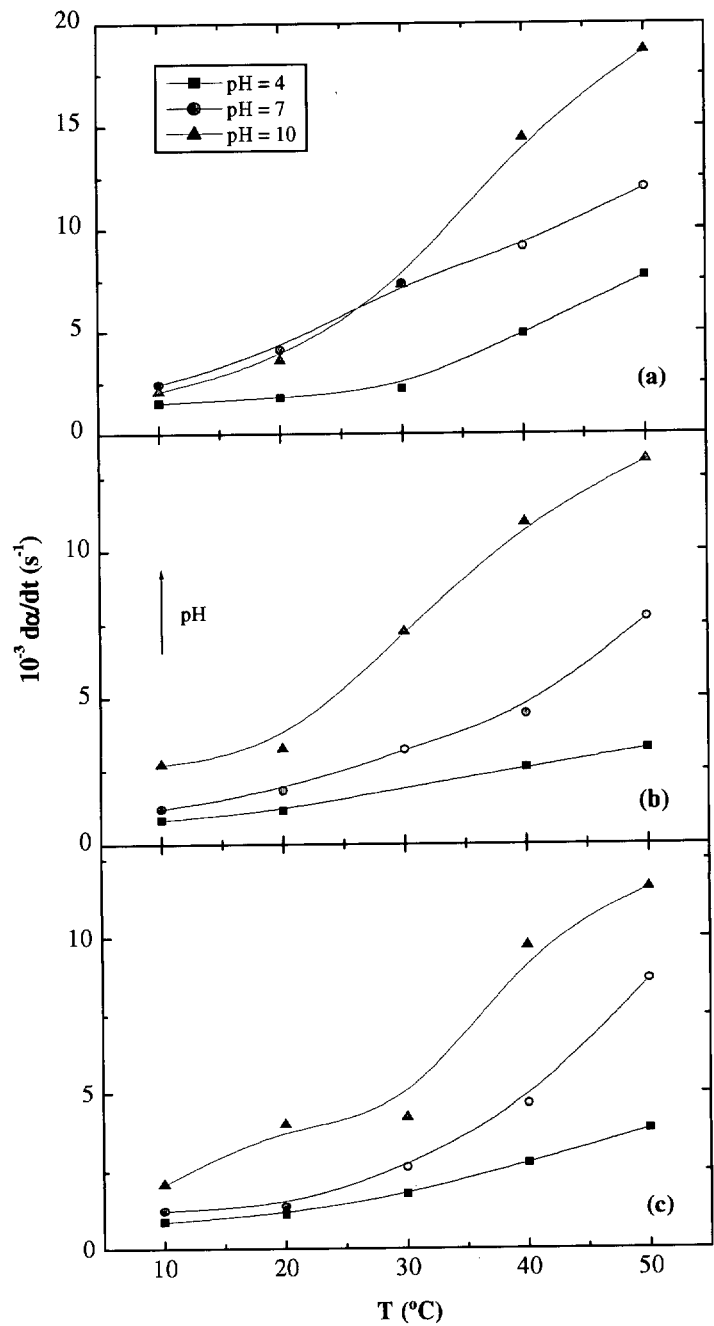


Figura 6.7.- Representación de la velocidad de degradación hidrolítica con la temperatura para cada uno de los recubrimientos: pH = 4 (negro), pH = 7 (rojo) y pH = 10 (verde) para: (a) APTES; (b) APTES-50 y (c) APDES.

En la figura 6.7, se puede observar claramente cómo la velocidad de degradación hidrolítica aumenta con el pH, a una temperatura dada y para un mismo recubrimiento. A bajas

temperaturas (10-30 °C) las diferencias de velocidad de degradación debidas al pH son pequeñas, pero a medida que aumenta la temperatura, estas diferencias se acentúan.

Estos resultados parecen sugerir que existe un efecto de catálisis básica en la hidrólisis de este tipo de recubrimientos poliorganosiloxánicos. Sin embargo, existen abundantes artículos y libros que evidencian la existencia de catálisis tanto ácida como básica en el proceso de degradación hidrolítica de estos [4, 10-13]. Si además tomamos en consideración los resultados de las energías de activación aparentes presentados en la tabla 6.1, se observa que la energía de activación no es menor a pH ácidos y básicos, como así debería suceder si de un efecto catalítico (ácido o básico) se tratara. Esta tendencia sólo se observa en el caso del APDES. Una posible explicación de estos comportamientos aparentemente contradictorios, podría ser que en las energías de activación globales calculadas se estuvieran superponiendo varios efectos. Por ejemplo, en el análisis cinético propuesto en este estudio, se han considerado despreciables los efectos difusionales, es decir, se ha supuesto, al menos implícitamente, que la hidrólisis no es un proceso controlado por difusión. Un análisis posterior teniendo en cuenta esta consideración, reveló que en algunos casos, existía un comportamiento de tipo difusional (dependiente con $t^{1/2}$) para algunos de los recubrimientos. Este efecto supondría un tratamiento cinético de los resultados más complejo que el propuesto.

No obstante, estos estudios permiten modelizar el comportamiento de recubrimientos poliorganosiloxánicos en función de la temperatura. Además, se han obtenido resultados coincidentes con los reportados para sistemas análogos pero empleando como sustrato fibra de vidrio [6]. Una vez más se puede concluir que los procesos aquí estudiados son independientes del tipo de sustrato silícico, siendo los resultados aquí obtenidos extrapolables, en principio a cualquier sustrato silícico.

Finalmente, este estudio sugiere que, para prevenir la degradación hidrolítica de materiales compuestos en medios acuosos, es conveniente reducir la funcionalidad del silano, tanto como sea posible.

REFERENCIAS.

- [1] E.T. Vandenberg, L Bertilsson, B Liedberg, K Uvdal, R. Erlandsson, H Elwing, I. Lundström, *Journal of Colloid and Interface Science*, 147, 103 (1991).
- [2] D Wang, F.R Jones; P. Denison, *Journal of Materials Science*, 27, 36 (1992).
- [3] D. Wang, Jones, F. R. *Journal of Materials Science*, 28, 2481 (1993).
- [4] A.T. DiBenedetto, *Materials Science and Engineering A*, A302, 74 (2001).
- [5] E. P. Pluddeman, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, (1991).
- [6] M. Jiménez, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Baselga, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 39, 425 (2000).
- [7] D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, aceptado.
- [8] H. Ishida, *Polymer Composites*, 5, 101 (1984).
- [9] H. Ishida, J.L. Koenig, *Polymer Engineering and Science*, 18, 128 (1978).
- [10] K.L. Mittal, *Silanes and other coupling agents*, JSP, Ed Utrech, (1992).
- [11] W. Noll, *Chemistry and Technology of silicones*, Academic Press. London, (1968).
- [12] P. Walker, *Organosilanes as Adhesion Promoters*, *Journal of Adhesion Science and Technology* 5, 279 (1991).
- [13] E.R. Phol, F.D. Osterholtz, *American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry; Polymer Preprints*, 24, 200 (1983).

CAPÍTULO 7

MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-SÍLICE. EFECTO DEL RECUBRIMIENTO.



CAPÍTULO 7: MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-SÍLICE. EFECTO DEL RECUBRIMIENTO.

La adición de refuerzos a polímeros se ha convertido en una práctica muy habitual para conseguir materiales compuestos con unos determinados requerimientos, en concreto, la disminución del efecto de la contracción volumétrica durante el curado, mejora de las propiedades mecánicas y en los coeficientes de expansión térmica, entre otros.

Cuando se adiciona un refuerzo a un polímero, este último tiene que mojar la superficie del refuerzo para conseguir una buena adhesión. Como ya se ha mencionado a lo largo de este trabajo, las propiedades mecánicas (resistencia a fractura, la resistencia máxima a tracción, tenacidad y la deformación) van a cambiar en función del grado de adhesión de los constituyentes [1-9]. Además, la presencia de una segunda fase puede modificar la estructura y la morfología de la matriz polimérica en la interfase. Por tanto, las propiedades globales del material diferirán de las propiedades de la matriz polimérica. Estos cambios, no sólo tienen un efecto adicional en el comportamiento mecánico de los materiales, sino que puede ser una medida de la eficiencia de la interacción que existe entre ambas fases.

En los trabajos publicados hasta el momento, existe cierta controversia con relación a la variación de la T_g con la adición de refuerzo. Se pueden encontrar argumentos tanto a favor de un aumento de la T_g con la adición de refuerzo [10] como de una disminución

de la misma con la adición del refuerzo [11]. Es importante mencionar que la T_g del material compuesto es la temperatura a la cual la matriz amorfa sufre dicha transformación de segundo orden, dado que un refuerzo inorgánico no sufrirá ningún cambio a esas temperaturas. Si la T_g se mide con precisión, ésta es indicativa de los cambios en las propiedades de la matriz debidos a la adición de una segunda fase.

En el siguiente estudio se supondrá que, si existe una interacción refuerzo-matriz, las propiedades de la matriz polimérica estarán afectadas por dicha interacción. La naturaleza del cambio dependerá específicamente del tipo de interacción involucrada. Por ejemplo, en el caso de una interacción química puede cambiar la composición química y el peso molecular promedio de la fase polimérica. Por otra parte, en el caso de que exista una adsorción fuerte, los grupos laterales del polímero en contacto con el refuerzo, cambiarán la movilidad y la flexibilidad de las cadenas poliméricas.

Estos dos tipos de interacciones definen un rango de posibles efectos distintos, y, si bien, son energéticamente distintos, ambos poseen una propiedad común: la disminución de la movilidad y la flexibilidad de las cadenas de polímero. Sin embargo, el punto más importante a destacar es que las propiedades físicas de la matriz en el material compuesto no son las mismas que las del polímero puro. Este hecho es una consecuencia de que en un material compuesto, una fracción de polímero significativa está en contacto con la superficie del refuerzo y sufre una interacción refuerzo-matriz.

En este capítulo se estudiará el efecto de la modificación superficial de las partículas de sílice en las propiedades globales de la matriz polimérica (DGEBA/EDA), una vez que el sistema está curado. La sílice empleada se modificó superficialmente silanizándola con APTES, APTES-50 y APDES según se describe en el capítulo 3 (apartado 3.3.1). Posteriormente se prepararon láminas de unos 0,55-0,60 mm de espesor de material compuesto sílice-DGEBA/EDA, empleándose para ello sílice y sílice silanizada con los tres recubrimientos ya mencionados (§ 3.3.3.2). El efecto del tratamiento superficial de la sílice en las propiedades del material compuesto global se evaluó por distintas técnicas (TGA, DSC y DMTA). Finalmente, se hizo una inspección de la distribución

de partículas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica. A continuación se analizarán los resultados obtenidos con cada una de las técnicas.

7.1.- Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (entre 30-650 °C) se realizó en modo dinámico a una velocidad de 10 °C/min, empleando helio como gas de purga y pesando cantidades de muestra comprendidas entre 3-5 mg. El hábito de la curva de pérdida de masa con la temperatura (figura 7.1.a) es el mismo en todos los casos estudiados. Existe una pérdida de masa inicial desde el comienzo del ensayo hasta unos 200 °C que se ha asociado al agua presente en el material y, en, todos los casos esta pérdida resultó ser inferior al 1% en peso. Posteriormente, al aumentar la temperatura la pérdida de masa se mantiene prácticamente constante hasta que se alcanza una temperatura próxima a unos 350-360 °C. La forma de la curva de pérdida de masa es sigmoideal, siendo la temperatura del punto de inflexión la de máxima velocidad de degradación del material. Finalmente, a temperaturas superiores a 500 °C, ya se ha estabilizado la pérdida de masa. Es importante mencionar que, en ningún caso se ha llegado a pérdidas de masa totales debido a la presencia del refuerzo inorgánico. Además, la masa remanente es superior al 20 %, que es el contenido de refuerzo inorgánico en estos materiales compuestos. Una posible explicación, es que durante el proceso de degradación del material se haya producido una grafitización del mismo, resultado que es consistente con el aspecto negruzco observado en las muestras al final del experimento.

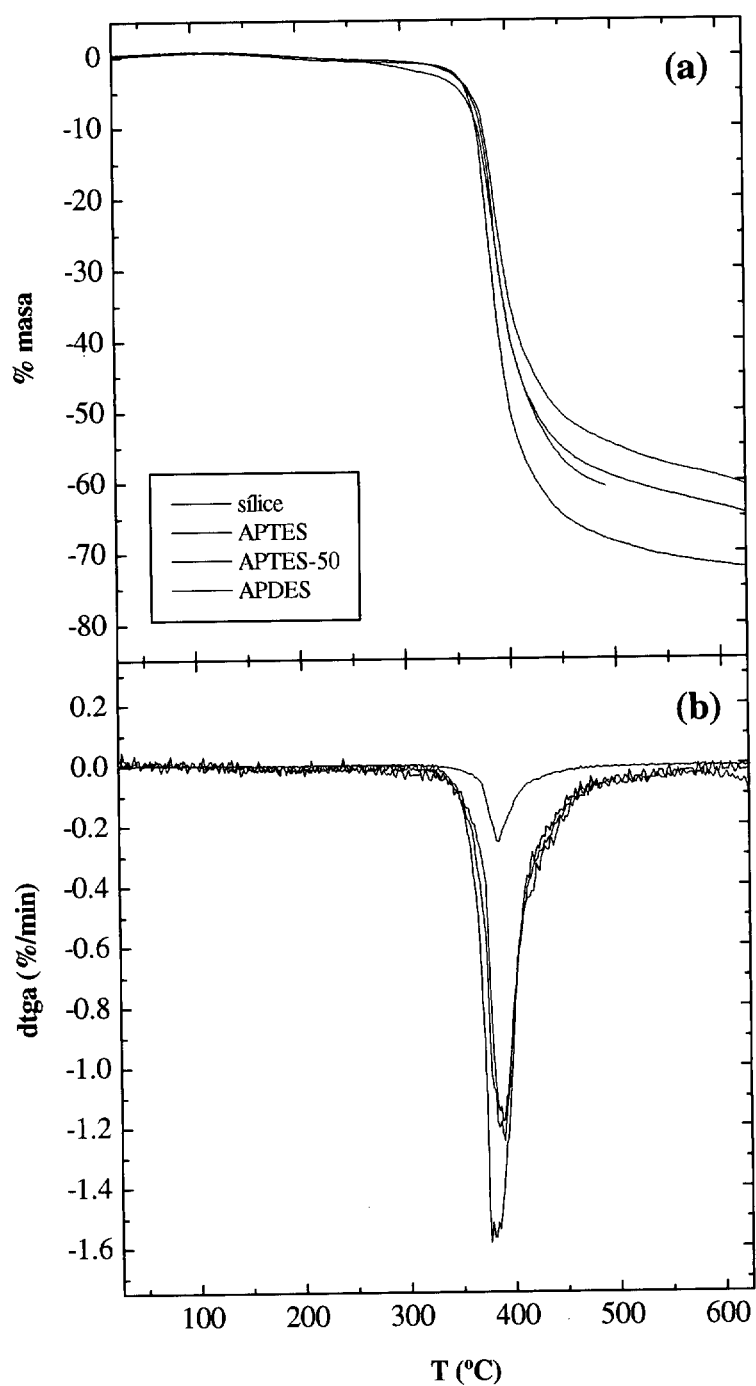


Figura 7. 1.- (a) Análisis termogravimétrico (TGA) y (b) termogravimetría derivada (DTGA) del material compuesto de la muestra reforzada con sílice modificada con distintos recubrimientos: SÍLICE (negra), APTES, (roja), APTES-50(verde) y APDES (azul).

En la figura 7.1. (b), se ha representado la traza de los DTGA frente a la temperatura para las mismas muestras: SÍLICE-R, APTES-R, APTES-50-R y APDES-R. A partir de esta representación se comprueba que:

- a) Todas las muestras presentan la misma tendencia, produciéndose la degradación aproximadamente en el mismo intervalo estrecho de temperaturas, tal y como se había mencionado a partir del TGA. Dicho intervalo está comprendido entre 350-450 °C.
- b) La temperatura de velocidad máxima de degradación está comprendida entre 380 – 390 °C en todos los casos, según se observa en la tabla 7.1.
- c) Este intervalo de degradación prácticamente coincide con el de la matriz en ausencia de refuerzo, comprendido entre 380-440 °C para el sistema DGEBA/EDA [12, 13]. Por tanto, la adición de un refuerzo silícico no aumenta la temperatura de degradación del material compuesto. J. Málek y colaboradores [14, 15] encontraron un resultado similar para un sistema resina-anhidrido con partícuclas silícicas.
- d) El análisis de la velocidad de degradación de las distintas muestras en función de la temperatura, indica que existen diferencias en función del tipo de recubrimiento.
- e) La menor velocidad de degradación se encuentra en la muestra APDES-R. Esta velocidad se multiplica por cinco en el caso de las muestras de SÍLICE-R y APTES-50-R, y, por diez en el APTES-R. Estas diferencias observadas en la velocidad de degradación apuntan a heterogeneidades en el proceso de degradación del material compuesto que podrían ser causadas por la existencia de un mecanismo de degradación más complejo en el material compuesto [14] y así como por la distinta estructura de la región de acoplamiento en función del recubrimiento superficial del refuerzo.

En la tabla 7.1 se recogen las temperaturas correspondientes a la velocidad de degradación máxima de cada material.

Tabla 7.1.- Datos del DTGA de los materiales compuestos.

<i>Muestra</i>	<i>T (°C)</i>
Sílice-R	390
APTES-R	386
APTES-50-R	381
APDES-R	388

7.2.- Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

El análisis por DMTA es una de las pocas técnicas que permite evaluar las interacciones entre los componentes de un sistema multifásico. De hecho, está tomando cada vez más importancia en la caracterización de este tipo de materiales compuestos: materiales reforzados con fibras recubiertas con un agente de acoplamiento [9]. Una de las formas de determinar el valor de la T_g en un polímero es el máximo del pico de tangente de δ ($\tan \delta$). La forma del pico tangente de delta informa de los procesos de relajación que tienen lugar [16-18].

Los experimentos se realizaron aplicando una rampa de temperatura a 5 °C/min y manteniendo constante la temperatura 5 minutos en cada escalón y operando en el modo de flexión en dos puntos. Con este modo de operación, se asegura que la muestra está termostatizada prácticamente en el instante en que se va a tomar la medida. En la figura 7.2, se representa la variación de la $\tan \delta$ con la temperatura para la muestra con sílice-R a las cinco frecuencias a las que se realizaron los experimentos, 0,3; 1; 3; 10 y 30 Hz. Para el resto de las muestras se obtuvieron representaciones similares a la que se representa en dicha figura. En ella se puede observar el desplazamiento del máximo del

pico de la tangente de pérdidas hacia mayores temperaturas y el ensanchamiento del pico a medida que aumenta la frecuencia aplicada. En la tabla 7.2, se han recogido las temperaturas del máximo de la tangente de pérdidas para cada una de las muestras medidas.

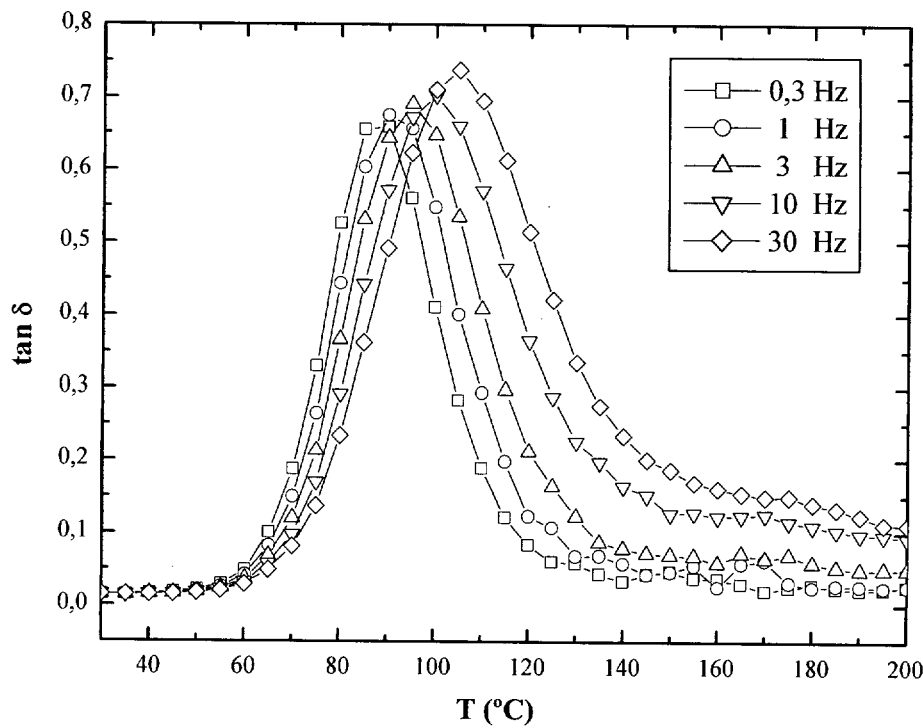


Figura 7. 2.-Representación de la tangente de delta frente a la temperatura para la muestra con sílice a la distintas frecuencias 0,3; 1; 3; 10 y 30 Hz.

Tabla 7.2.- Temperaturas del máximo de tangente δ a las frecuencias 0,3, 1, 3, 10 y 30 Hz para las distintas muestras.

Frecuencia (Hz)	T _δ (°C)			
	SÍLICE-R	APTES-R	APTES-50-R	APDES-R
0,3	88	131	136	124
1,0	91	134	139	127
3,0	95	137	142	130
10,0	100	142	146	134
30,0	105	146	151	139

En la tabla 7.2 se observa la variación de la T_g con en función del tratamiento superficial de la sílice. Esta variación es la misma en todas las frecuencias medidas. El orden que se observa es el siguiente: APTES-50 > APTES > APDES > SÍLICE. Esta variación, se ilustra gráficamente en la figura 7.3, para los experimentos realizados a una frecuencia de 1 Hz.

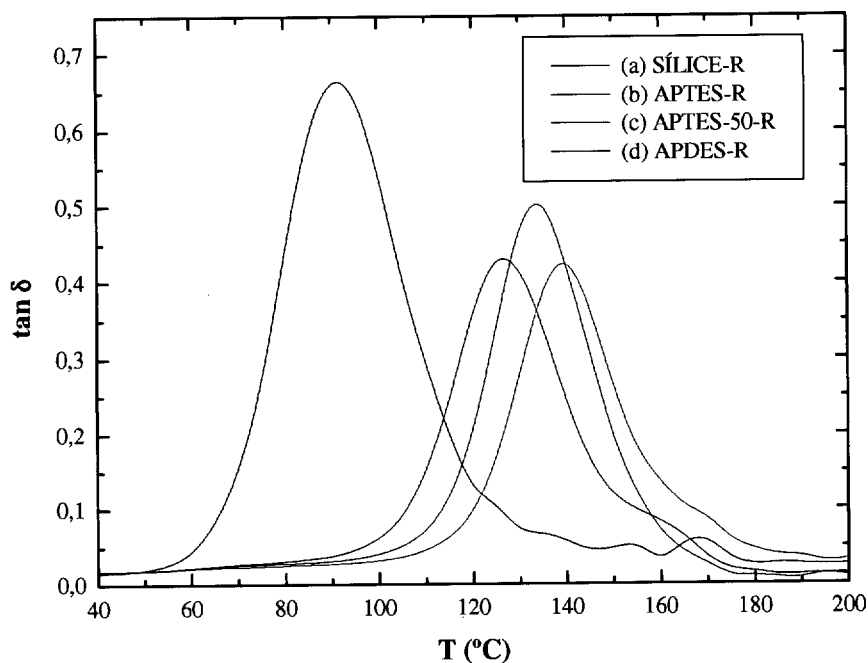


Figura 7. 3.- Tangente de pérdidas ($\tan \delta$) en función de $T(^{\circ}\text{C})$ de las muestras: (a) SÍLICE-R, (b) APTES-R, (c) APTES-50-R y (d) APDES-R, a una frecuencia de 1 Hz.

Para explicar los cambios en la T_g observados en función de la modificación superficial del refuerzo, es importante tener en cuenta varios factores que pueden contribuir a dichos cambios como son: i) distinto grado de curado en las muestras; ii) cambio en la estequiometría del medio de reacción. Con respecto al primer punto, el ciclo de curado elegido fue tal, que proporcionó una conversión de grupos epoxi superior al 90 %. En cuanto al segundo punto, es importante no olvidar que en la interfase de los materiales compuestos existe una estequiometría diferente a la de la matriz. Recientemente, J.

González-Benito [20], ha estudiado el curado para el sistema fibra de vidrio/epoxi por microespectroscopía FTIR “imaging”. En dicho estudio encontró una variación composicional a medida que aumenta la distancia desde la superficie de la fibra de vidrio hasta la matriz. En este trabajo y en otros [20, 21] se ha observado que los grupos OH desactivan a las aminas primarias de la mezcla de reacción en estos sistemas. Teniendo en cuenta los diferentes efectos que pueden contribuir a la desactivación de los grupos amino de la mezcla como son la cantidad de agua presente en las partículas en función de los distintos tratamientos superficiales (§ 3.3.1), el orden en las T_g debería de ser el siguiente: T_g (sílice) < T_g (APTES) < T_g (APTES-50) < T_g (APDES). Sin embargo, esta no es la secuencia obtenida, resultado que apunta a que las variaciones encontradas no son, en principio, consecuencia de una mayor cantidad de agua en el refuerzo.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las variaciones en la T_g de un material compuesto suelen justificar en función de a las interacciones refuerzo-matriz. En principio, un aumento en la T_g suele ir asociado a una mejora en la compatibilidad refuerzo-matriz. Teniendo en cuenta la temperatura de transición vítrea de la matriz sin refuerzo ($T_g \approx 150$ °C, a 1 Hz), los resultados indican una disminución en la T_g de la matriz en el material compuesto por efecto de la introducción del refuerzo. Por tanto, una manera de estimar el grado de interacción matriz-refuerzo, podría ser a partir de la variación en la T_g del material compuesto con respecto a la de la matriz polimérica pura, en ausencia de refuerzo.

Según este criterio, cuando el refuerzo se introduce en el material sin modificar (sílice), la interacción polímero de la matriz-refuerzo sería la máxima. Por otra parte, la menor interacción con la matriz se consigue en la muestra APTES-50-R, seguida por APTES-R y APDES-R, respectivamente. Una posible explicación podría encontrarse en la ya mencionada teoría de redes interpenetradas. El hecho de que, entre todas las muestras silanizadas, la de APTES-R sea la que mayor interacción produce con la matriz, podría indicar la existencia de mayor grado de interpenetración de la matriz en la interfase. A esta conclusión también se había llegado a partir de otros estudios (§ 4.3 y 5.2-5.3). Los

recubrimientos con APDES (dietoxisilano, monómero con dos grupos hidrolizables) generan una capa de polisiloxano con una estructura prácticamente lineal. En el caso de los recubrimientos con APTES (trietoxisilano, monómero con tres grupos hidrolizables), la capa que se genera es más entrecruzada y la interpenetración de la resina sería menor que en el caso anterior. La silanización con APTES-50 (mezcla 1:1) produce un efecto similar al que se encuentra silanizando con APTES, si bien, el ligero aumento de la T_g con respecto al anterior indicaría una menor interpenetración, consecuencia de una estructura más entrecruzada.

H. Ishida y J.L. Koenig [21] encontraron resultados similares para un sistema poliestireno-sílice. El refuerzo del polímero con sílice silanizada, apenas producía una variación en la T_g del polímero. Por otra parte, el empleo de sílice sin tratar como refuerzo, producía una variación en la T_g del polímero de 20 °C. Estos resultados también se interpretaron en función del grado de interacción polímer-matriz.

En la tabla 7.3 se presentan los valores obtenidos para el valor máximo del pico de la tangente de pérdidas, $(\tan \delta)_{\max}$, su área, $(\tan \delta)_{\text{int}}$, y la anchura a media altura del pico, w (en °C), obtenida para cada una de las muestras a partir de las representaciones similares a la de la figura 7.3, a cada una de las frecuencias medidas. La relación $(\tan \delta)_{\max} / w$ puede proporcionar una idea del número de especies involucradas en la transición y de su movilidad. En todos los casos, los mayores valores de estos parámetros se obtienen para la muestra SÍLICE-R, dato que podría indicar una mayor heterogeneidad de las cadenas de polímero involucradas en la transición. En el caso de las muestras silanizadas, la tendencia es una disminución paulatina en el orden APTES, APTES-50, APDES.

Tabla 7. 3.- Datos del análisis por DMTA de las muestras a las distintas frecuencias medidas: 0,3; 1; 3; 10 y 30 Hz.

Recubrimiento	$\tan \delta_{(máx)}$	$\tan \delta_{(int)}$	$w (^{\circ}C)$	$\tan \delta_{(máx)}/w$
$f = 0,3 \text{ Hz}$				
SÍLICE-R	0,65	20,78	25	0,0265
APTES-R	0,488	14,08	20	0,0241
APTES-50-R	0,409	11,52	20	0,0204
APDES-R	0,419	13,52	25	0,0168
$f = 1 \text{ Hz}$				
SÍLICE-R	0,664	23,12	30	0,0222
APTES-R	0,501	14,65	25	0,0201
APTES-50-R	0,423	11,95	25	0,0170
APDES-R	0,430	14,21	30	0,01433
$f = 3 \text{ Hz}$				
SÍLICE-R	0,675	24,7	35	0,0193
APTES-R	0,516	15,24	25	0,0206
APTES-50-R	0,435	12,84	25	0,0174
APDES-R	0,440	15,09	30	0,0147
$f = 10 \text{ Hz}$				
SÍLICE-R	0,69	28,34	35	0,0197
APTES-R	0,535	16,2	30	0,0178
APTES-50-R	0,455	13,04	30	0,0151
APDES-R	0,453	15,81	35	0,0130
$f = 30 \text{ Hz}$				
SÍLICE-R	0,726	31,39	40	0,0182
APTES-R	0,561	17,04	30	0,0187
APTES-50-R	0,478	13,93	30	0,0159
APDES-R	0,472	16,94	35	0,0135

7.3.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la figura 7.4 se muestra, a modo de ejemplo, el termograma obtenido para una de las muestras, concretamente para la de APTES-50-R. En el resto de las muestras se obtuvieron trazas de DSC similares.

En la tabla se recogen las temperaturas de transición vítrea (medidas en el punto de inflexión) para diferentes muestras de material compuesto preparadas empleando las condiciones de curado ya indicadas en la preparación de la muestra (6 h a 60°C y 2h a 150 °C).

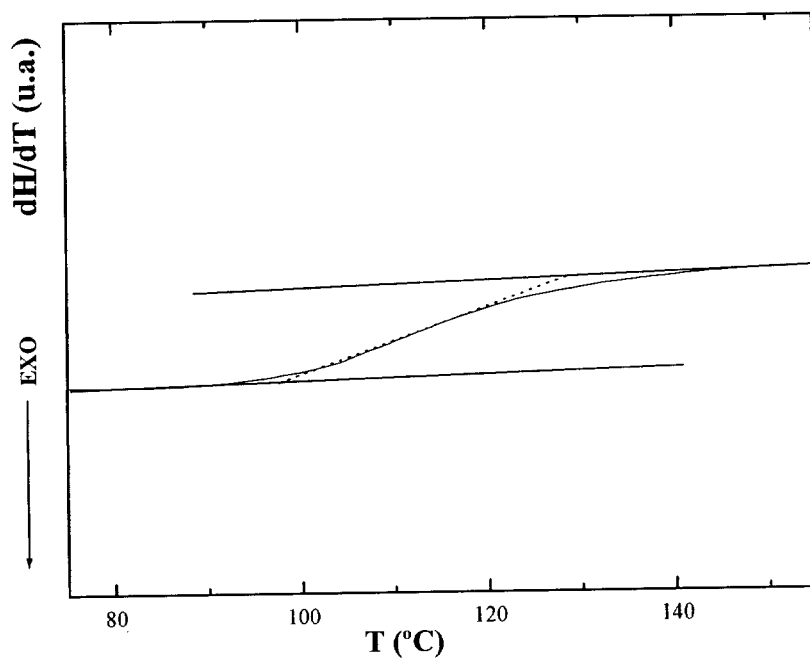


Figura 7. 4.- Termogramas de DSC.

Tabla 7.4.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC.

<i>Muestra</i>	<i>T_g (°C)</i>
DGEBA/EDA-R	136
SÍLICE-R	63
APTES-R	104
APTES-50-R	106
APDES-R	100

A partir de los resultados de la tabla se puede observar que:

- La T_g máxima se obtiene para el polímero puro, sin refuerzo, tomando esta un valor de 136 °C.
- La T_g de la matriz (DGEBA/EDA) está de acuerdo con los resultados encontrados en la bibliografía [19, 23, 24], aunque, el valor obtenido es alto, en general se ha encontrado que varía entre 110-130 °C.
- Cuando el material se refuerza con sílice no modificada, se obtienen los mínimos valores de T_g del sistema, de acuerdo con lo que se obtuvo por DMTA. Este resultado parece indicar que el grado de interacción polímero-refuerzo es el máximo posible.
- Cuando la sílice se modifica con los distintos silanos (APTES, APTES-50 y APDES), se consiguen diferentes grados de interacción polímero matriz, intermedios entre el correspondiente al polímero sin refuerzo y al polímero reforzado con sílice sin tratar.

7.4.- Microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica.

Se ha empleado la microscopía electrónica de barrido para hacer una inspección de las partículas en el material compuesto.



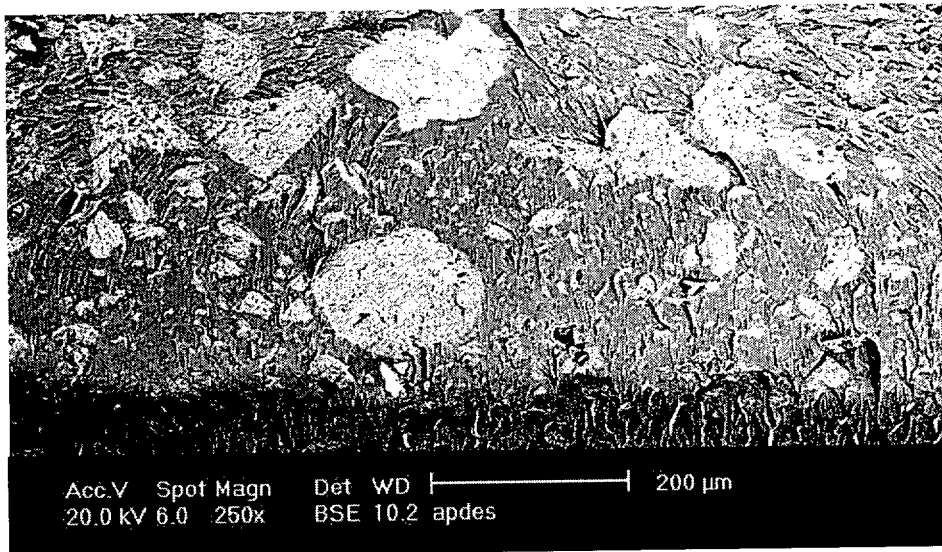


Figura 7. 5.- Imagen obtenida por SEM para el material compuesto sílice-epoxi.

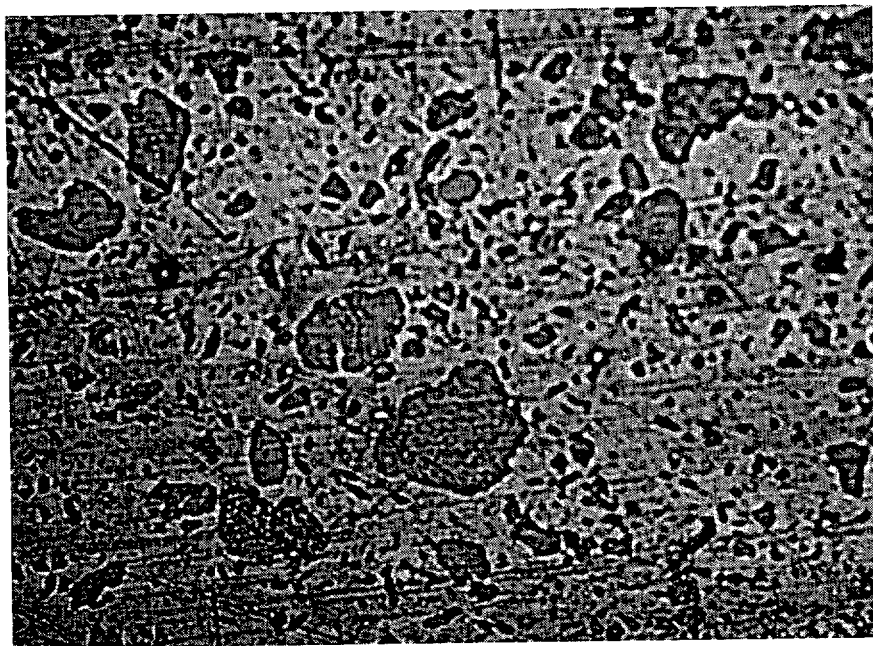


Figura 7. 6.-Imagen obtenida por microscopía óptica a 200 aumentos para el material compuesto sílice-epoxi (recubrimiento APTES).

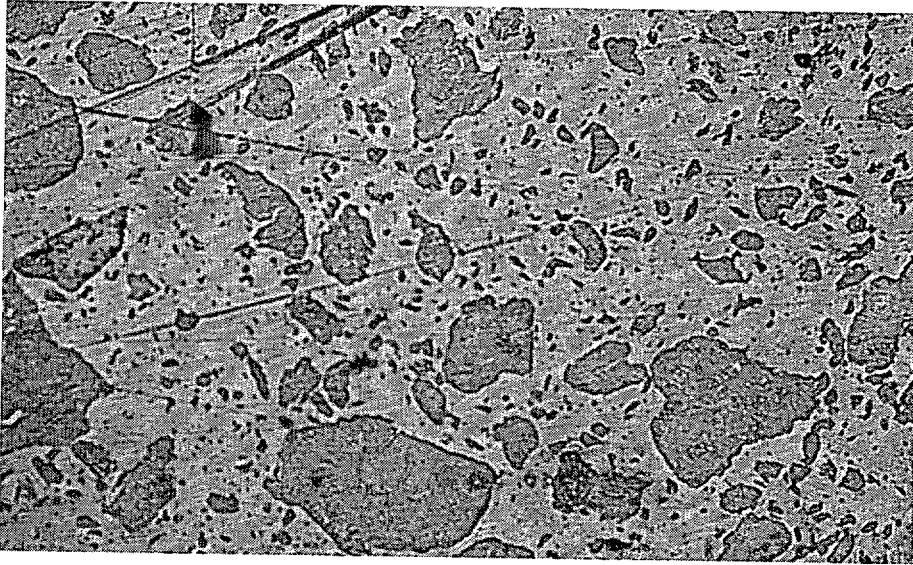


Figura 7. 7.- Imagen obtenida por microscopía óptica a 200 aumentos para el material compuesto sílice-epoxi (recubrimiento APTES-50).

En las figuras 7.6 y 7.7 se muestra una imagen del mismo material obtenida por microscopía óptica. En ella se puede observar cómo la distribución de partículas también es prácticamente homogénea en todo el espesor de la muestra. En esta figura como se hizo a menor número de aumentos se puede observar que la distribución de tamaños es muy amplia. Además una observación detallada permite apreciar que las partículas se han desprendido de la matriz. Este hecho es consecuencia del lijado de la muestra durante su preparación para ser observada por microscopía óptica.

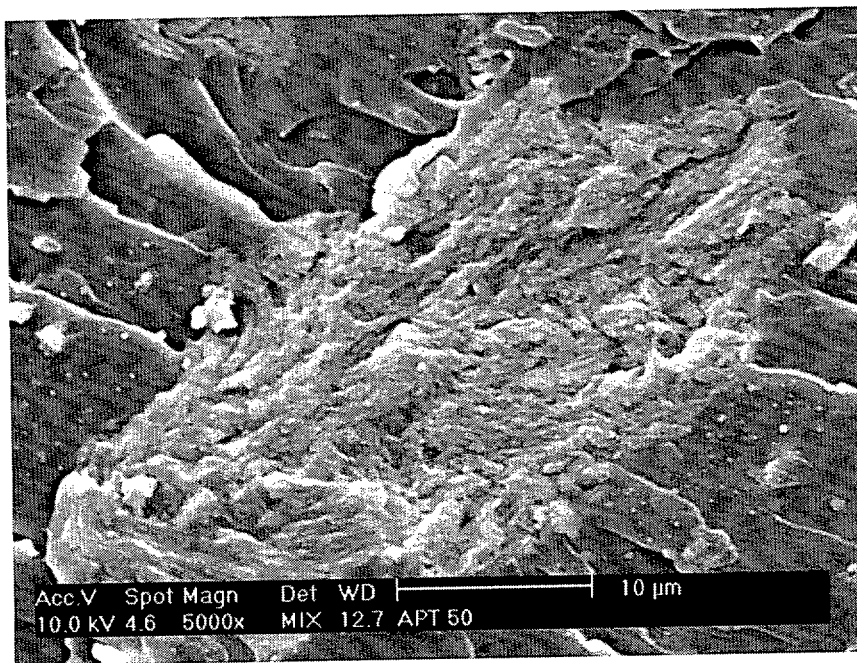


Figura 7. 8.- Imagen obtenida por SEM para el material compuesto sílice-epoxi(APTES-50-R).

Finalmente en la figura 7.6, se incluye un detalle de una partícula de sílice embebida en la matriz polimérica. En la micrografía, se puede apreciar la textura fibrosa ya observada en la caracterización de la sílice empleada.

REFERENCIAS

- [1] D. Droste, A. T. DiBenedetto, *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 2149 (1969).
- [2] D. M. Laura, H. Keskula, J.W. Barlow, D.R. Paul, *Polymer*, 43, 4673 (2002).
- [3] C. M. Bertelsen, F. J. Boerio, *Progress in Organic Coatings*, 41 239 (2001).
- [4] M. Q. Zhang, M.Z. Rong, S.L. Yu, B. Wetzal, K. Friedrich, *Wear*, 253, 1086 (2002).
- [5] J. Lee, A.F. Lee, *Polymer*, 42, 577 (2001).
- [6] J. Lee, A. F. Lee, *Polymer*, 42, 589 (2001).
- [7] D. A. Norman, R.E. Robertson, *Polymer*, 44, 2351 (2003).
- [8] R. J. Hand, B. Ellis, B. R. Whittle, F. W. Wang, *Journal of Non Crystalline Solids*, 315, 276 (2003).
- [9] M. Labronici; H. Ishida, *Composite Interfaces*, 2, 199 (1994).
- [10] G. Van Assche, B. Van Mele, *Polymer*, 43, 4605, (2002).
- [11] Z. S. Petrovic, I. Javni, A. Waddon, G. Banhegyi, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 133 (2000).
- [12] Z. Brito, G. Sánchez, *Información tecnológica*, 7, 117 (1996).
- [13] Z. Brito, V. Torrealba, G. Sánchez, L. Hernández, *International Journal of Polymer Analysis and Characterizacion*, 5, 127 (1999).
- [14] S. Monserrat, J. Málek, P. Colomer, *Thermochimica Acta*, 313, 83 (1998).
- [15] S. Monserrat, J. Málek, P. Colomer, *Thermochimica Acta*, 336, 65 (1999).
- [16] J. Wolfrum, W. Ehrenstein, M. A. Avondet, *Journal of composite materials*, 34, 1788 (2001).
- [17] L. E. Nielsen, R. F. Landel, *Mechanical properties of polymers and composites*, second edition, Marcel Dekker, (1994).
- [18] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcell Decker, 2002.
- [19] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, L. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 8, 1357 (1970).
- [20] J. González-Benito, *Journal of Colloid and Interface Science*, prueba de imprenta.

- [21] H. Ishida, J.L. Koenig, Journal of Colloid Interface Science, 64, 555 (1978).
- [22] J. Lee, A. F. Yee, Polymer, 41, 8375 (2000).
- [23] M. L. Huang, J. C. Williams, Macromolecules, 27, 7423 (1994).
- [24] J. González-Benito, F.Mikes, J. Baselga, Polymer, aceptado.
- [25] E. P. Pluddeman, Silane Coupling Agents, Plenum Press, (1991).
- [26] J. González- Benito, A.J. Aznar y J. Baselga, Journal of Materials Processing and Technologies, 92-93, 129 (1999).

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

8.1.- RESUMEN.

En este trabajo se ha estudiado la interfase de materiales compuestos de matriz polimérica (resina epoxi) y refuerzo de tipo silícico (partículas de sílice y fibras de vidrio). El estudio de las interfases se abordó empleando como técnica fundamental la fluorimetría, concretamente se analizó la respuesta fluorescente de cloruro de dansilo (DNS) y cloruro de 1-pirenosulfonilo (PSC).

Los puntos más relevantes de la investigación que se ha llevado a cabo en este trabajo son:

1. El estudio del curado de un sistema epoxi en materiales compuestos formados por un refuerzo silícico (microfibras de sílice o fibra de vidrio) y una matriz polimérica constituida por DGEBA y EDA.
2. El seguimiento del curado se realizó empleando como técnicas de análisis: i) técnicas convencionales como DSC y FT-NIR y ii) el análisis de la respuesta fluorescente de dos marcadores, el cloruro de dansilo (DNS) y cloruro de 1-pirenosulfonilo (PSC). Los resultados obtenidos se analizaron mediante la aplicación de un modelo cinético general.
3. El anclaje del fluoróforo en la interfase y en la matriz de los materiales compuestos permitió comparar el proceso de curado en ambas regiones del material.

4. Los sustratos silícicos utilizados como refuerzo se modificaron con distintos tratamientos superficiales (APTES y APDES) y se estudió su efecto en el proceso de curado.
5. Se han evaluado los procesos de relajación asociados a transiciones térmicas de segundo orden mediante el empleo de marcadores fluorescentes, comparándose los efectos debidos a: i) los distintos recubrimientos tanto en la interfase como en la matriz.
6. Se ha realizado el seguimiento del proceso de degradación hidrolítica de distintos recubrimientos (APTES, APTES-50 y APDES), mediante el empleo de un nuevo método con una gran sensibilidad. Los resultados se analizaron empleando un modelo cinético sencillo.
7. Se han preparado materiales compuestos reforzados con microfibras de sílice para la realización de ensayos mecánicos. Se caracterizaron y analizaron sus propiedades mediante el empleo de TGA, DSC, DMTA, como técnicas fundamentales. Adicionalmente se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía óptica para examinar la dispersión de las partículas en el material compuesto.

8.2.-CONCLUSIONES.

Basándonos en el trabajo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- a) Los sustratos modificados con APTES (microfibras de sílice y fibra de vidrio) parecen ejercer un efecto catalítico en el curado global del material, consecuencia de una mayor presencia de grupos hidroxilo.
- b) Los estudios de curados en materiales compuestos con distintos refuerzos de tipo silícico sugieren, que el proceso de curado en función de la modificación superficial, únicamente depende de la modificación del sustrato. Estos resultados indican que, en principio, el comportamiento observado es extrapolable a *cualquier* tipo de sustrato silícico.

- c) El marcaje de la matriz polimérica no afecta, en términos mecanísticos, al proceso de curado en el material compuesto, mientras que el marcaje de la interfase en las partículas de sílice parece aportar una hidrofobicidad superficial que elimina, en parte, el efecto catalítico observado para recubrimientos con APTES.
- d) Se ha definido un grado de avance de reacción en términos de dos parámetros fotofísicos (intensidad integrada y $\langle v \rangle$). Este parámetro no proporciona información directa acerca de los cambios químicos que ocurren en el sistema, sino que realmente está informando de los cambios físicos asociados a variaciones en la viscosidad y rigidez del medio que rodea a la molécula fluorescente. Este parámetro informa, en definitiva, de la llegada a la vitrificación del sistema en un experimento de curado isoterma. Al final de un experimento ($t = \infty$) la conversión en términos grado de alcance del estado vítreo a esa temperatura de curado, es total.
- e) De acuerdo con esta interpretación, es muy importante tener presente que las conversiones obtenidas a partir de cambios en la intensidad de fluorescencia, α_I , no coinciden con las conversiones epoxi obtenidas por FT-NIR, α_{epoxi} , pues corresponden al seguimiento de dos fenómenos distintos que se producen en el material.
- f) La comparación del curado en la interfase y en la matriz, reveló que en los primeros instantes de la reacción, la velocidad del proceso es mayor en la interfase, mientras que a partir de un cierto instante, ambas velocidades tienden a igualarse. Este efecto se observó tanto en sustratos silícicos particulados como en fibras de vidrio, indicando, una vez más, que los resultados obtenidos, pueden ser, en principio, extrapolables a cualquier sustrato silícico, siendo el efecto de su modificación superficial el predominante.

- g) El primer momento asociado a la banda de emisión de la emisión fluorescente del dansilo se ha revelado como un parámetro muy útil para el estudio de transiciones térmicas en la interfase de materiales compuestos reforzados con partículas de sílice. El empleo de la intensidad como método análisis de transiciones térmicas en polímeros es aplicable cuando el marcador está anclado en la matriz, no así cuando se encuentra anclado en la interfase del refuerzo silícico.
- h) Se encontró un desplazamiento hipsocrómico en la emisión fluorescente del dansilo en la región asociada al proceso de relajación asignado a un cambio brusco de volumen libre en el entorno del fluoróforo en ese intervalo de temperaturas.
- i) El análisis de $\langle v \rangle$ permitió extraer conclusiones acerca del entorno local del cromóforo, siendo éste un entorno más polar en la matriz que en la interfase. En cuanto a la interfase, el cromóforo se encuentra en un entorno más rígido cuando se ancla a recubrimientos de APDES (aminosilano difuncional) que si se ancla a recubrimientos de APTES (aminosilano trifuncional).
- j) El estudio de la degradación hidrolítica de los recubrimientos poliorganosiloxánicos reveló un aumento en de la misma con la funcionalidad del silano empleado, siendo el efecto más acusado cuando el silano empleado es el trifuncional (APTES) y no hallándose diferencias significativas entre APDES y APTES-50.
- k) La velocidad de degradación de los recubrimientos aumenta con la basicidad del medio, siendo el efecto más acusado a pH 10.
- l) El estudio cinético del proceso de degradación hidrolítica ha revelado que se trata de un proceso muy complejo, y en el que operan distintos factores. Es por ello que el cálculo de las energías de activación no revela una tendencia clara en función del pH y del recubrimiento estudiado. La existencia de procesos de hinchamiento del recubrimiento así como contribuciones de tipo difusional en el proceso de

degradación pueden modificar o alterar de manera considerable el mecanismo del proceso hidrolítico.

- m) Estos estudios permiten concluir que cuanto menor sea la funcionalidad del recubrimiento, mayor es la resistencia del polímero que se genera frente a medios acuosos y frente a la basicidad del medio. Por lo tanto, desde un punto de vista industrial interesa recubrir los sustratos con silanos de baja funcionalidad.
- n) Los resultados obtenidos en este estudio también son extrapolables a cualquier tipo de sustrato silícico, como así lo demuestran estudios previos hechos con fibra de vidrio.
- o) El efecto del tratamiento superficial de la sílice en las propiedades del material compuesto global se evaluó empleando distintas técnicas como son TGA, DSC y DMTA.
- p) Independientemente del tratamiento superficial, la temperatura de velocidad máxima de degradación está comprendida entre 380 – 390 °C. El análisis de la velocidad de degradación de las distintas muestras en función de la temperatura, permitió encontrar diferencias en función del tipo de recubrimiento, siendo la muestra APTES-R, la que presentaba una mayor velocidad de degradación.
- q) La variación de la temperatura del máximo del pico de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$), se justificó en función del grado de interacción polímero-refuerzo, encontrándose que la máxima interacción se producía cuando el refuerzo se introduce en el material compuesto sin una modificación superficial previa, es decir, para la muestra denominada SÍLICE-R.
- r) Se analizó el valor máximo del pico de la tangente de pérdidas, $(\tan \delta)_{\text{máx}}$, su área, $(\tan \delta)_{\text{int}}$, y la anchura a media altura del pico, w (en °C). La relación $(\tan \delta)_{\text{máx}} / w$ puede proporcionar una idea del número de especies involucradas en la transición y

de su movilidad. Independientemente de la frecuencia, los mayores valores de estos parámetros se obtienen para la muestra SÍLICE-R, dato que podría indicar una mayor heterogeneidad de las cadenas de polímero involucradas en la transición.